

Caracterización fisicoquímica de ácidos húmicos de suelos en Hidalgo, México Physicochemical characterization of humic acids in soils in Hidalgo, Mexico

R. Hernández-Moreno ^a, E. Contreras-López ^a, L.G. González-Olivares ^a, A. Castañeda-Ovando ^a, S. Nieto-Velázquez ^{a*}

^aÁrea Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Resumen

La caracterización fisicoquímica de los ácidos húmicos (AHs), nos indica que la relación H/C de dos AHs extraídos de suelos de cultivo de maíz y cebada (AHMa y AHCe) son de naturaleza aromática y no predominan las cadenas alifáticas, respecto a la relación O/C indica que son AHs con un alto contenido de grupos carboxílicos y/o carbohidratos, siendo el AH del suelo de cultivo de avena (AHAv), el que presenta un mayor contenido de estos grupos, lo cual se corrobora con el mayor porcentaje de oxígeno. En relación con los parámetros espectroscópicos, el AHCe presenta incremento en el peso molecular y porcentaje de aromaticidad, sin embargo, el AHMa revela un mayor grado de acidez total. El AH del suelo de cultivo de trigo (AHTr) contiene la menor cantidad de materia inorgánica como óxidos metálicos. Los AHs son macromoléculas aromáticas estables, con una gran cantidad de ácidos carboxílicos, lo cual demuestra que son AHs poliácidos, siendo características necesarias y primordiales para utilizarlos como nuevos bioadsorbentes.

Palabras Clave: Ácido-húmico, caracterización, aromaticidad, estabilidad, grupos-funcionales.

Abstract

The physicochemical characterization indicates that of humic acids (HAs), H/C ratio from corn and barley crop soils (HAMA and HACE) are aromatic in nature and aliphatic chains do not predominate. Regarding the O/C ratio, a high content of carboxylic groups and/or carbohydrates is present, with the HA from oat cultivation soil (HAAV) displaying the highest content of the series (corroborated by the higher percentage of oxygen). In relation to the spectroscopic parameters, the HACE presents a slight increase in molecular weight and percentage of aromaticity; however, the HAMA reveals a higher degree of total acidity. The HA from wheat cultivation soil (HATR) contains the lowest amount of metal oxides. Remarkably. The HAs are stable aromatic macromolecules, with a large amount of carboxylic acids, which demonstrates that they are polyacid HAs. These are necessary and essential characteristics for using HAs as new bioadsorbents.

Keywords: Humic-acid, characterization, aromaticity, stability, functional-groups.

1. Introducción

El suelo contiene una proporción de materia orgánica (MO) del 5% en el horizonte A o capa arable, la cual representa la fracción enriquecida de carbono, este proviene de todos los residuos de plantas y animales (biomasa vegetal y biomasa animal). Estos residuos a su vez experimentan un constante proceso de transformación en conjunto con el desarrollo y la actividad de microorganismos, quienes se nutren de estos y ayudan a que experimenten de forma rápida los cambios bioquímicos (Stevenson, 1992; Kononova, 1982). Todo esto se resume en un proceso de humificación, pues estos residuos al

ser descompuestos por los microorganismos van generando más y nuevos microorganismos, quienes también morirán y serán consumidos, manteniendo un ciclo. El 0.47% de la materia orgánica del suelo (MOS) proviene de microorganismos (Pereira, 2015). No obstante, dichos residuos (vegetales y animales) se pueden encontrar en diferentes estados de descomposición y transformación donde se incluyen la presencia de sustancias de bajo peso molecular (proteínas, carbohidratos, aminoácidos, entre otros) y sustancias húmicas de alto peso molecular. La materia orgánica transformada es la fracción más fina de la MOS y se le conoce como humus (Cerisola, 2015).

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

Correo electrónico: nieto@uaeh.edu.mx (Silvia Nieto-Velázquez), he434329@uaeh.edu.mx (Rodrigo Hernández-Moreno), elizac@uaeh.edu.mx (Elizabeth Contreras-López), lgonzales@uaeh.edu.mx (Luis Guillermo González-Olivares), ovandoa@uaeh.edu.mx (Araceli Castañeda-Ovando).

La MO mantiene una influencia directa e indirecta con los factores o parámetros físicos, químicos y biológicos que intervienen en la fertilidad del suelo. Respecto a los factores físicos que proporciona la MO se observan al mejorar la agregación o aglomeración de partículas, permeabilidad tanto de agua como de aire (Barrenechea, 2004), es decir, retención de agua, resistencia a la erosión y compactación del suelo, así como color y captación de energía solar (Barrenechea, 2004). Los factores químicos que le confiere la MO son muy importantes, debido a que presentan la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y la disponibilidad de nutrientes y de minerales en los vegetales; y los factores biológicos influyen en la diversidad y densidad de población de fauna y microflora, tanto en la biomasa vegetal como animal y microbiana (He *et al.*, 2007).

Hablando en términos de la estabilidad, las fracciones de la MOS pueden dividirse en estables (compuestos aromáticos que forman una red o esqueleto estructural) y lábiles (cadenas alifáticas de compuestos como aminoácidos, carbohidratos, grasas, entre otros). Las fracciones lábiles se descomponen en semanas o meses, mientras aquellas fracciones estables pueden tardar años o décadas (Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas, 2025). No obstante, la parte lábil de la MO incluye desde residuos de raíces y de las partes aéreas de la planta, macroorganismos, microorganismos, desechos de animales y vegetales de la superficie del suelo, las sustancias no húmicas enriquecidas con carbono como lignina, celulosa y polifenoles. La fracción lábil contiene una gran parte del carbono (> 60%) y los nutrientes para los microorganismos del suelo. Así como el mayor depósito disponible de nitrógeno mineralizado (cada %MOS libera de 9 a 13 kg), contribuyendo de alguna forma a la estabilidad estructural, al mejoramiento de la infiltración de agua y a la resistencia a la erosión (Tan, 2014).

La fracción estable de la MOS incluye a las sustancias húmicas (SHs), las cuales se subdividen en ácidos húmicos (AHs), ácidos fúlvicos (AFs) y húminas (Hm) (Figura 1) (Almendros, 2008). A la fracción se le considera estable y resistente a la actividad microbiana, debido a su estructura química y a la interacción con los componentes minerales del suelo (Almendros, 2008).

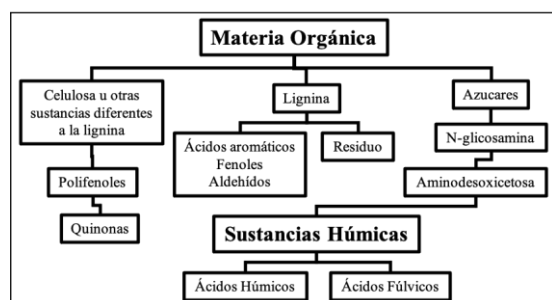


Figura 1. Proceso de formación de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos.

La MOS se clasifica en sustancias no húmicas (carbohidratos, grasas, ácidos orgánicos, pigmentos, proteínas y en general materia orgánica soluble en agua) y las sustancias húmicas (SHs) (Figura 1), que son compuestos de alto peso molecular (Artinger *et al.*, 2000). Dentro de la MOS, las SHs constituyen el complejo de compuestos orgánicos de color marrón pardo y amarillo, con elevado peso molecular,

propiedades coloidales e hidrofílicas, capacidad de adsorción y desorción iónica, y liberación de nutrientes. Las SHs se extraen del suelo por diversos disolventes (soluciones de álcalis, sales neutras de los ácidos minerales y sales neutras de los ácidos orgánicos) y presentan una complejidad en su composición y estructura, sin embargo, ha sido un gran reto en la investigación, el poder conocer su composición química, la cuál es muy variable y depende principalmente de factores como su origen (topografía, condiciones climáticas, tipo de suelo y vegetación, entre otros) y el método de extracción empleado (López *et al.*, 2006). Se ha determinado que la composición estructural de las SHs está dada por distintos compuestos, en donde su núcleo se integra por compuestos aromáticos: nitrogenados (indólico, pirrólico, etc.) y bencénicos (naftaleno, quinonas, etc.), así como por grupos funcionales principales (hidroxilo, carboxilo, amino, metoxilo, etc.) y grupos como puentes de unión (nitrilo, amino, cetónicos, etc.) con las cadenas alifáticas (aminoácidos, polisacáridos, etc.). Las SHs se clasifican en Hm, AFs y AHs, de acuerdo con la solubilidad (Senesi y Loffredo, 2008; Almendros, 2008) (Figura 2). Sin embargo, nos enfocamos en la caracterización y evaluación de los AHs por ser los componentes principales, más abundantes y estables de la MOS.

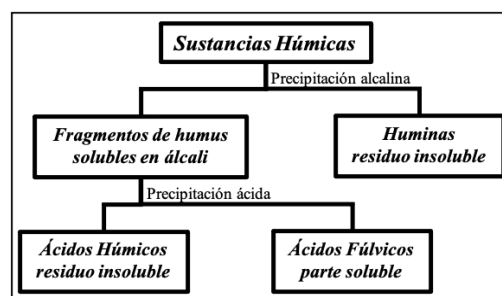


Figura 2. Clasificación de las SHs en términos de sus propiedades solubles.

Por otro lado, los ácidos húmicos (AHs) se presentan como una molécula no compacta, amorfa (blanda y esponjosa), estructura flexible y ramificada, con multitud de cavidades o poros internos que determinan de forma significativa su capacidad de retención de agua y sus propiedades de adsorción (Gomes *et al.*, 2016). Está constituida por un núcleo de naturaleza aromática, condensado (35%), siendo éste el centro de la molécula y de una región cortical (65%) con mayor predominio de radicales alifáticos (aminoácidos, péptidos, ácidos alifáticos, entre otros) (Figura 3), presentando en conjunto el carácter de heteropolímeros condensados (Schnitzer, 1991; Schulten y Hempfling, 1992). En estado sólido y en disolución presentan un color marrón oscuro, son solubles en medio alcalino, pero insolubles en medio ácido (Masciandaro y Ceccanti, 1999).

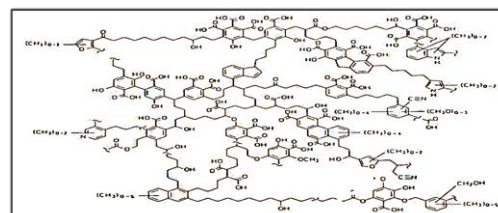


Figura 3. Estructura hipotética de una macromolécula del Ácido Húmico (Schulteh y Schnitzer, 1993).

La condición de heterogeneidad propia de los biopolímeros (AHs), priva de la oportunidad de obtener un peso molecular definido, siendo así, los parámetros del peso molecular promedio dependen principalmente de la desagregación de los compuestos mediante la solubilidad con diferentes disolventes (Pedroso y Domínguez, 2006). La parte hidrofóbica de la macromolécula de los AHs, depende de la proporción de anillos aromáticos y las propiedades hidrofílicas de los radicales laterales. No obstante, la presencia de grupos hidrófilos determina la tendencia de formar compuestos intracomplejos (quelatos) con cationes polivalentes (Peng kang et al., 2018).

Los AHs son principalmente utilizados en la agricultura, son aplicados a los suelos de producción de cultivos. Presentando estos AH diversas funciones que impactan de manera positiva (desarrollo radicular, adsorción de elementos nutritivos, crecimiento y rendimiento vegetativo, favorecen los procesos fisiológicos, entre otros), incrementando su fertilidad y mejorando así la actividad microbiana que ayuda a la regeneración de los suelos (JISA, 2016). Los AHs son aplicados directamente al suelo mediante los distintos sistemas de riego, generalmente es por riego gota a gota y por aspersión, son los dos tipos de sistemas por los cuales se distribuye de una mejor manera el producto sobre el terreno. Es importante conocer los procesos de aplicación de los AHs para los posibles usos como material (bioadsorbente) de forma líquida o sólida (JISA, 2016).

Por lo que en el presente trabajo de investigación se realiza la caracterización de los AHs por diferentes métodos y técnicas analíticas (análisis elemental, espectroscópicos: UV-VIS e FTIR, análisis de química húmeda: acidez total y cantidad de grupos funcionales: -COOH e -OH y el porcentaje de cenizas), con la finalidad de evaluar su composición estructural y química de los grupos funcionales, que pueden llevar a cabo interacciones químicas con diferentes contaminantes emergentes como colorantes, desechos orgánicos, agroquímicos, metales, entre otros (dependiendo de cuál sea el caso o el tipo de sustancia tóxica que se quiera evaluar) y con base en ello, se pretende la aplicación de los AHs como bioadsorbentes en el posible tratamiento de aguas.

2. Desarrollo Experimental

Se obtuvieron muestras de diferentes suelos de cultivo (cebada, maíz, trigo y avena) del estado de Hidalgo, identificados como suelos con alta producción por información de los agricultores, y a su vez considerados como suelos degradados por el porcentaje de MO que se obtuvo entre el 2%. Sin embargo, para la obtención de los AHs es importante utilizar un método de extracción adecuado y estandarizado (Schnitzer, 1991; Schulten and Hemphling, 1992).

2.1. Obtención de los AHs

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, debido a que en esta capa se encuentra la mayor cantidad de MOS ($\geq 5\%$). 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 (2.0 y 1.0 mm) para llevar a cabo la extracción de los AHs, posteriormente se fueron colocando en recipientes de vidrio (uso casero) completamente limpios y herméticos.

2.2. Proceso de extracción de los AHs

En la extracción de los AHs se utiliza el método de Kononova (1982), es un método sobre todo no reactivo (a la hidrólisis alcalina), rápido y económico. En el método de extracción se realizaron algunos cambios y ajustes con la separación de los AHs en el fragmento del humus (mezcla con los ácidos fúlvicos), relacionado con una centrifugación o simplemente eliminar la parte fúlvica con una pipeta Pasteur, previo a la microfiltración (Carpio, 2017).

Para la extracción de los AHs, 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 $\text{pH} \approx 13$; el matraz se cerró perfectamente con una septa para evitar la entrada de 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 del 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 al vacío utilizando membranas Millipore de tipo GVHP 0.22 μm . 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 en recipientes color ámbar y en un lugar fresco.

2.3. Caracterización de los AHs

Se obtuvieron los AHs de cuatro muestras de suelo 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, los AHs extraídos y comercial fueron caracterizados con diferentes métodos y técnicas analíticas instrumentales y clásicos por vía húmeda (volumetrías).

2.4. Evaluación fisicoquímica de los AHs por análisis elemental

Para la determinación de la composición elemental de los AHs sólidos, se utilizó un Analizador Elemental Serie II CHNS/O 2400 Perkin Elmer, que permitió obtener los porcentajes totales de los componentes elementales (%C, %H, %N y por diferencia %O) y las relaciones: H/C y O/C con base en la relación de sus átomos.

2.5. Determinación del porcentaje de la Materia Inorgánica (%MI) en los AHs

Se pesó 0.1 g de cada uno de los AHs en crisoles por triplicado, se dejaron en la mufla a 900 °C durante 6 h, luego de este tiempo los crisoles se colocaron en un desecador y se pesaron. Por diferencia de pesos se obtuvo la cantidad de materia inorgánica en la muestra (concentración total de óxidos metálicos).

2.6. Evaluación fisicoquímica de los AHs por Ultravioleta-visible (UV-VIS)

Las propiedades espectroscópicas como la absorbancia (A), absorptividad molar (ϵ_{280}), porcentaje de aromaticidad (%A), peso molecular promedio ($PM_{promedio}$) y el grado de humificación de los AHs mediante el valor del cociente: E_4/E_6 . Se determinaron en un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 40, en el cual se obtuvieron los espectros realizando barridos de longitud de onda $\lambda = 200$ a 700 nm con disoluciones de 10 mg/L a partir de la solución patrón de 1000 mg/L de AH (10 mg de ácido húmico, se adicionan 360 μ L de NaOH 1 N y se afora con agua desionizada hasta 10 mL) (Pacheco, 2002; Nieto-Velázquez *et al.*, 2019). Registrando las absorbancias a una longitud de onda específica de $\lambda = 280$ nm (insaturaciones: π - π^*), 465 nm y 665 nm principalmente.

Se determinó el coeficiente de absorptividad molar (ϵ_{280}), mediante la absorbancia a $\lambda = 280$ nm utilizando la ecuación de Lambert-Beer.

$$Absorbancia = \epsilon c l \quad (1)$$

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

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

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

Se calculó la relación o el cociente E_4/E_6 (absorbancia de 465 nm dividida entre la absorbancia de 665 nm), parámetro utilizado para correlacionar el grado de humificación.

2.7. Evaluación fisicoquímica de los AHs por espectroscopia de IRTF

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX, preparando pastillas con 2.0 mg de AH en 200 mg de la sal de KBr y utilizando el intervalo de número de onda comprendido de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.8. Determinación de la acidez total y cantidad de grupos carboxílicos e hidróxidos fenólicos en los AHs

La acidez total (grupos: -COOH y -OH) se determinó por el método de $Ba(OH)_2$ (barita cáustica) (Ritchie y Perdue, 2003; Plaza *et al.*, 2006). Se pesaron 50 mg de AH, se agregaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (se realizó por triplicado y también un blanco), con 20 mL de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 0.2 N, se favorece condiciones anaerobias, utilizando atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente, transcurrido el tiempo se filtró la suspensión, lavando el residuo con agua destilada libre de CO_2 para llevar a cabo una titulación potenciométrica del filtrado con una solución 0.5 N de HCl hasta llegar a pH de 8.4. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$AT = \frac{[(V_b - V_m) \times N \times 1000]}{mg_{(muestra)}} \quad (4)$$

Para la determinación de grupos carboxílicos se utilizó el método de $Ca(CH_3COO)_2$, para lo cual se pesaron 50 mg de AH, se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (se realizó por triplicado y un blanco), con 10 mL de $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 1 N y 40 mL de agua destilada libre de CO_2 ; posteriormente, la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y transcurrido el tiempo, se filtró la suspensión lavando el residuo con agua destilada libre de CO_2 . Finalmente se tituló el filtrado por potencimetría con una solución 0.1 N de NaOH hasta llegar a pH de 9.8. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$meq\ g^{-1}COOH = \frac{[(V_m - V_b) \times N \times 1000]}{mg_{(muestra)}} \quad (5)$$

La cantidad de grupos hidroxilos fenólicos fue calculada por diferencia entre la acidez total y la acidez de los grupos carboxílicos.

3. Resultados y Discusión

3.1. La obtención y el proceso de extracción de los AHs

El método de extracción utilizado (método de Kononova) resultó ser un proceso no agresivo, rápido, económico y eficiente comparado con otros métodos reportados en la literatura (Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas, 2025), sin embargo, es importante mencionar que el método es recomendable para suelos que presenten un bajo contenido de materia inorgánica (Licona, 2007).

3.2. Caracterización de los AHs por Análisis Elemental

Se llevó a cabo el análisis elemental de los AHs (AHLe, AHMa, AHTr, AHCe y AHAv) con la finalidad de comparar y discutir las variaciones de los resultados que influyen en sus propiedades y en la composición elemental (intervalos de valores estandarizados y reportados en la literatura: C 50-60%, O 30-40%, H 4-6%, N 1-6% y S 0.1-0.5%) (Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas, 2025; Tipping, 2002). En lo que corresponde a los resultados (Tabla 1), éstos suelen expresarse por medio de las relaciones entre átomos.

Tabla 1. Composición elemental de los AHs.

| Muestra de AH | Composición Elemental | | | |
|---------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| | %C | %H | %N | %O |
| AHLe | 40.06 _(3.41) | 3.21 _(5.97) | 0.91 _(2.20) | 55.82 _(2.80) |
| AHMa | 41.28 _(1.95) | 3.34 _(2.33) | 3.82 _(1.48) | 51.57 _(1.82) |
| AHTr | 42.67 _(3.65) | 3.85 _(0.37) | 4.56 _(2.64) | 48.93 _(2.96) |
| AHCe | 40.06 _(2.24) | 3.20 _(0.22) | 3.88 _(0.55) | 52.88 _(1.73) |
| AHAV | 33.58 _(0.25) | 3.22 _(4.18) | 3.97 _(9.10) | 59.24 _(0.98) |

% DER entre paréntesis para un total de tres análisis.

El porcentaje de Nitrógeno (N) en el AHTr tiene un valor mayor en comparación con los demás AHs y sobre todo con el AHLe (comercial), con base en ello se va corroborando que el proceso de extracción usado no eliminó a los compuestos nitrogenados. Por lo que se considera que el nitrógeno en estos AHs forma parte de compuestos cíclicos y cíclicos aromáticos, que presentan resistencia a la hidrólisis ácida (Kononova, 1982; Ostrowska y Porebska, 2015).

Tabla 2. Relaciones: H/C y O/C con base en sus átomos.

| Muestra | Relación de átomos | | |
|---------|--------------------|------|------|
| | C:H:N:O | H/C | O/C |
| AHLe | 51:49:1:54 | 0.96 | 1.05 |
| AHMa | 13:12:1:12 | 0.97 | 0.94 |
| AHTr | 11:12:1:09 | 1.08 | 0.86 |
| AHCe | 12:12:1:12 | 0.96 | 0.99 |
| AHAV | 10:11:1:13 | 1.15 | 1.32 |

Con respecto a la relación H/C para los AHs, se observa que son de naturaleza ligeramente aromática y predominan las cadenas alifáticas en diferentes grados, que de acuerdo con la literatura esta relación es inversamente proporcional a la aromaticidad, es decir, valores ≤ 1 indica un predominante carácter aromático (Kononova, 1982). 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 AHLe y AHAv, los que presentan un mayor contenido de estos grupos (Tabla 2).

Es importante mencionar que las relaciones: H/C y O/C se ven afectadas por diversos factores (clima, topografía, biomasa, grado de humificación, entre otros) y por el método de extracción, de la misma forma en que se ve afectada la composición de la estructura molecular e hipotética de los AHs (Stevenson, 1992). Es por ello, que se realiza una completa y adecuada caracterización para encontrar los compuestos y grupos funcionales principales.

3.3. Determinación del porcentaje de la Materia Inorgánica (%MI) en los AHs

El porcentaje de cenizas es relativamente bajo para los AHs (del cual no es posible liberarse ni volviendo a precipitar) señala la existencia de firmes uniones, posiblemente complejas con arcillas o metales que sustituyen al hidrógeno en la estructura de los AHs (Tabla 3).

3.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

Con los datos de la absorbancia obtenida de los espectros (Figura 4), se calculó el coeficiente de absorptividad molar (ϵ_{280}) a $\lambda = 280$ y con base en la concentración de carbono (ec. 1). A $\lambda = 280$, ocurren las transiciones electrónicas ($\pi-\pi^*$) de compuestos con dobles enlaces (insaturaciones). Posteriormente, utilizando el coeficiente de absorptividad molar del correspondiente AH, se calculó el %A y $PM_{promedio}$ (ec. 2 y 3). Los resultados obtenidos de las propiedades espectroscópicas se exponen en la Tabla 3.

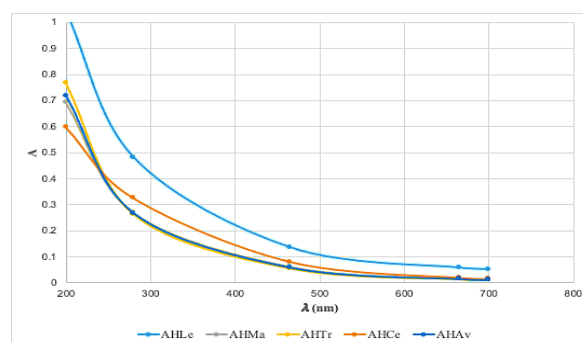


Figura 4. Espectros de absorción UV/Vis de los AHs: 10 mg/L.

A pesar que los espectros de los AHs caracterizados presentan la misma tendencia, sin embargo, se observan diferencias en las absorbancias (Figura 4), no obstante, arrojan valores diferentes en su respectivo cociente E_4/E_6 (Tabla 3). De acuerdo con lo reportado en la literatura (Stevenson, 1992), los AHs extraídos en el laboratorio presentan un valor del cociente $E_4/E_6 < 5$, lo cual indica que son ácidos maduros o humificados en comparación con el AHLe comercial que presenta un cociente ligeramente mayor a 5.

3.5. Determinación de la acidez total y cantidad de grupos carboxílicos e hidróxidos fenólicos

Para los AHs son característicos los grupos funcionales carboxílicos ($-\text{COOH}$) e hidróxidos fenólicos ($-\text{OH}$), cuyo hidrógeno es susceptible a las reacciones de sustitución (Plaza *et al.*, 2006). Debido a la presencia de estos grupos los AHs tienen propiedades ácidas y la capacidad de intercambiar iones (Shuwen *et al.*, 2023). Los resultados del análisis por espectroscopia UV-VIS, química húmeda y porcentajes de cenizas se presentan en la tabla 3, sin embargo, todos los resultados junto con las tablas 1 y 2 se correlacionan para ir estructurando la composición molecular de los AHs en estudio.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de los AHs en estudio.

| Parámetros | Ácidos Húmicos | | | | |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | AHLe | AHMa | AHTr | AHCe | AHAv |
| %Cenizas | 2.73 _(1.79) | 1.34 | 0.69 | 2.03 | 1.75 |
| $\epsilon_{(280)}/(L (mol de CO)^{-1} cm^{-1})$ | 1 036.16 _(7.63) | 781.62 _(4.60) | 741.37 _(3.19) | 973.82 _(5.97) | 955.72 _(10.60) |
| % Aromaticidad | 58.55 _(6.75) | 45.82 _(4.60) | 43.80 _(3.19) | 55.43 _(5.97) | 54.53 _(10.60) |
| PM _{promedio} | 4 624.26 _(6.82) | 3 608.67 _(4.60) | 3 448.06 _(3.19) | 4 375.55 _(5.97) | 4 303.34 _(10.60) |
| E ₄ /E ₆ | 5.52 _(9.03) | 4.03 _(4.60) | 3.95 _(3.19) | 4.27 _(5.97) | 4.06 _(10.60) |
| Acidez total (meq g ⁻¹) | 4.00 _(1.69) | 14.80 | 11.30 | 9.50 | 13.80 |
| COOH (meq g ⁻¹) | 3.93 _(2.55) | 6.22 | 5.81 | 4.09 | 4.17 |
| OH (meq g ⁻¹) | 0.07 _(2.55) | 8.58 | 5.49 | 5.41 | 9.63 |

% DER entre paréntesis para un total de tres análisis.

Se observa que los valores del PM_{promedio} y el %A en los AHs extraídos en el laboratorio son menores, sin embargo, los resultados en la AT, cantidad de hidróxidos fenólicos y ácidos carboxílicos (-OH y -COOH) predominan en comparación con los valores obtenidos del AHLe de procedencia comercial. Esto nos indica que los AHs extraídos son considerados humificados y con un bajo contenidos de materia inorgánica (%MI) que se relaciona con los óxidos metálicos en las cadenas alifáticas.

El AHLe proporciona una mayor relación O/C, que se relaciona con %M.I y nos indica presencia de óxidos metálicos o compuestos arcillosos unidos a la MOS, lo cual indica un incremento en el valor del cociente E₄/E₆ > 5, por posibles cadenas alifáticas.

3.6. Determinación por Espectroscopia IRTF

Se caracterizan las señales principales en los espectros de IRTF (Figura 5), resaltando las diferencias representativas de los AHs, sin embargo, solo se presenta el espectro del AHMa, debido a que los espectros de los AHs extraídos son muy parecidos y diferentes con el AHLe comercial (AH de referencia).

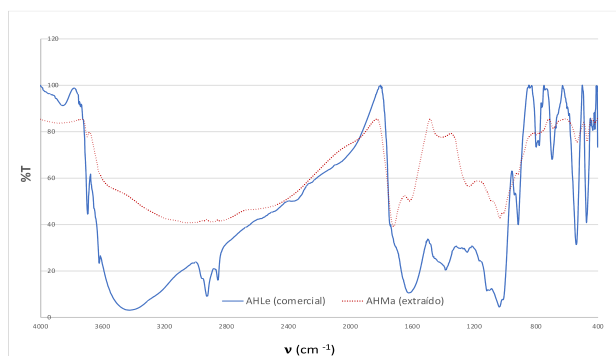


Figura 5. Espectro de IRTF de los AHs (AHMa y AHLe) analizados en pastilla con 2.0 mg en 200 mg de KBr.

Los espectros por espectroscopia IRTF de los AHs, revelan la presencia de bandas de absorción muy similares, independientemente de su fuente u origen natural, aunque con

pequeñas diferencias en la intensidad y el desplazamiento. Esto permite proponer la presencia de los mismos grupos funcionales principales y más abundantes del tipo: -OH, -COOH, -C=O, de alcoholes, fenoles, ésteres, cetona o amidas, aunque en diferente proporción.

En la figura 5 se observa la presencia de bandas de absorción que caracterizan las vibraciones de alargamiento y de flexión dentro y fuera del plano, así como las huellas dactilares (912 a 450 cm⁻¹) en las diferentes agrupaciones atómicas (Tabla 4).

Tabla 4. Asignación de las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo de la Figura 5.

| ν (cm ⁻¹) | Asignación |
|---------------------------|-------------------------------|
| 3650-3100 | ν O-H, N-H |
| 3100-2840 | ν C-H |
| 1710-1585 | ν C=O, C=C |
| 1440-1330 | \int O-H, =C-H ν C-N |
| 1320-1100 | ν C-O \int C=O |
| 1200-1020 | ν C-C |
| 912-450 | Huellas dactilares |

Los AHs presentan señales muy definidas, largas y anchas como el O-H (3650-3100 cm⁻¹) de los ácidos carboxílicos e hidróxidos fenólicos que se traslapan con la banda C-H (2943-2850 cm⁻¹ C-H alcanos o alquenos) de cadenas alifáticas que es más representativa para el AHLe (mayor PM_{promedio}), por otro lado, se observa una banda ancha y pequeña de compuestos aromáticos (2000-1650 cm⁻¹ sobretono). Se observa una banda ancha característica del grupo carbonilo -C=O (1710-1730 cm⁻¹) de los ácidos carboxílicos como grupos funcionales principal de los AHs, nuevamente confirmando la presencia de este grupo funcional y la acidez sobre todo en los AHs extraídos (Shirshova *et al.*, 2006). Estos contienen la mayor cantidad de grupos funcionales carboxílicos e hidróxidos fenólicos (-COOH y -OH) como se reporta en la tabla 3, y los posibles grupos carbohidratos u óxidos arcillosos que presenta el AHLe (relacionado con O/C y el porcentaje de cenizas).

Analizando y correlacionando todos los resultados obtenidos (AE, espectroscopias UV/Vis e IRTF y el análisis

por medio de titulaciones ácido-base), los AHs contienen menor cantidad de cadenas alifáticas, una mayor aromaticidad y peso molecular promedio. El grado de humificación se relaciona con el grado de acidez y decrece en el siguiente orden: AHs extraídos > AHLe comercial.

4. Conclusiones

La caracterización realizada a los AHs (extraídos y comercial), nos revelan que son compuestos con un grado de humificación adecuado. No obstante, son macromoléculas aromáticas estables, con relevantes grupos funcionales como hidróxidos fenólicos y ácidos carboxílicos principalmente, lo cual demuestra que son poliacidos. Características necesarias y primordiales para utilizar a los AHs como bioadsorbentes, llevando a cabo interacciones no covalentes con sustancias tóxicas (colorantes, desechos orgánicos, agroquímicos, metales, entre otros) para el posible uso en el tratamiento de agua.

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.
- 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>
- Caracterización de sustancias húmica (Capítulo 3), 44-63. Recuperado 14/05/2021. Valores reportados en: <http://www.ihss.gatech.edu/elements.html>.
- 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. *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.
- Hayes, M. H. B., Swist, R. S. (2020). The chemistry of soil organic matter. In *Soil Chemistry* (5th ed., Wiley).
- 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.
- 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/>
- 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>
- 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., 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 espectroscopia UV-VIS. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 6, 72-79.
- Ostrowska, A., Porebska, G. (2015). Assessment of the C/N ratio as an indicator of the decomposability of organic matter in forest soils. *Ecological Indicators* 49, 104–109.
- 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.
- Pedroso Rodríguez I., Domínguez Alonso F. J. (2006). Monografía ácidos húmicos. Formas de extracción y usos. Universidad de Matanzas Camilo Cienfuegos, Facultad de Ingeniería Química Mecánica.
- Pereira C. (2015) “Semana de Ciencia y Tecnología, 2015”. INIA Tacuarembó. Recuperado el 13 de septiembre de 2024: <http://inia.uy/Documentos/Públicos/INIA%20Tacuarembó/2015/El%20Suelo%2020%20de%20mayo.pdf>
- Plaza C., Brunetti G., Senesi N., Polo A. (2006). Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by
- 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.
- Rodríguez Neave, F. (2025). Sustancias Húmicas: Origen, Caracterización y Uso en la Agricultura. INTAGRI S.C., Consultado 17 de septiembre 2024: <https://www.intagri.com/articulos/nutricion-vegetal/acidos-humicos-fulvicos-nutricion-vegetal>.
- 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.
- Senesi, N., Loffredo, E. (2008). The chemistry of humic substances. In *Soil Sampling and Methods of Analysis*. CRC Press.
- Shirshova L.T., Ghabbour E.A., Davies G. (2006). Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*, 133, 204-216.
- Shuwen, X., Zhenyong, M., Mingqiang, G., Keji, W. (2023). Structural analysis of lignite-derived humic acid and its microscopic interactions with heavy metal ions in aqueous solution. *Science of the Total Environment* 897 (165385), 1-10.
- Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (agosto de 2025). What are Humic Substances?. <https://humic-substances.org>.
- Stern, B., Tarhan, M. (2024). 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.
- Tan, K. H. (2014). *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. CRC Press.
- Tipping, E. (2002). *Cation binding by humic substances*. West Nyack, N.Y. USA: Cambridge University Press.