

EFEECTO DE LA EXTRACCIÓN SUCESIVA DE ÁCIDOS HÚMICOS SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE SU COMPLEJO CON Cu(II)

Silvia Nieto Velázquez⁽¹⁾, Carlos Andrés Galán Vidal⁽¹⁾, Gíaan Arturo Álvarez Romero⁽¹⁾, Julio César Botello Pozos⁽²⁾, María Elena Páez Hernández^{(1)*}

1) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Laboratorio de Química Analítica. Carretera Pachuca-Tulancingo, Km 4.5, Cd. Universitaria. Mineral de la Reforma. Hidalgo, México. C.P. 425184. Tel: +52 (771) 7172000, ext. 2217. E-mail: nieto_velaz@yahoo.com.mx, paezh@uaeh.edu.mx*.

2) Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio de Química Analítica. Av. 1° de Mayo, Col. Sta. María las Torres. Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. CP. 54740.

INTRODUCCIÓN

Los ácidos húmicos (AHs) son polímeros naturales altamente reactivos con gran complejidad estructural y variabilidad. Debido a su polifuncionalidad presentan interesantes y útiles propiedades físicas, químicas y biológicas [1], lo cual ha hecho atractivo su estudio desde hace más de 200 años. Sin embargo, su origen y estructura aún no han sido esclarecidos totalmente, por lo cual continúa el interés por conocer y describir más precisa y detalladamente sus propiedades termodinámicas y fisicoquímicas.

La estabilidad de los AHs es una característica fundamental y poco abordada en la literatura científica, no obstante que compromete la gran cantidad de aplicaciones en los campos de la agricultura, industria y farmacia, entre otros; también cabe destacar el particular interés que se despierta actualmente por su relevancia en el medio ambiente para inducir procesos de mejoramiento en las propiedades físicas o químicas en suelo y agua. Es por todo lo anteriormente expuesto, que en este proyecto de investigación se plantea el estudio sistemático y formal de la estabilidad de los AHs tomando en cuenta diversas variables como: calentamiento, radiación solar, tiempo, pH y su interacción con metales [2]; y cómo se correlacionan con los cambios en su estructura, reactividad y propiedades en general.

Una de las formas de evaluar la estabilidad de los AHs es modificando su estructura al interactuar con metales, llevando a cabo un proceso de complejación: *AH-Metal*. Por consiguiente, se realizó la determinación de las constantes de equilibrio de complejación de los AHs en estudio de procedencia y características distintas (comerciales y extraído en nuestro laboratorio), y de cada una de las fracciones obtenidas: AH-I, AH-II, AH-III, AH-IV y AH-V a partir del proceso de re-extracción del AH comercial Lignina en solución posteriormente, se observó la interacción con el ión metálico Cu (II) en presencia de resinas de intercambio catiónico (en batch) y finalmente se realizaron las correspondientes mediciones en un equipo de espectroscopía de absorción atómica (AA).

EXPERIMENTACIÓN

En el presente trabajo se utilizaron dos AHs comerciales (origen: leonardita AH-Le y lignina AH-L), un AH extraído en el laboratorio (origen de suelo AH-S) y dos lotes de cinco fracciones (AH-I, AH-II, AH-III, AH-IV y AH-V), en donde, cada una se obtuvo a partir del proceso de re-extracción del AH-L como posteriormente se indica. Cada uno de los AHs mencionados presentan características distintas, debido a la formación (origen) y la cantidad de estos en la materia orgánica (grado de humificación), que va a depender de diversos factores como el clima, biomasa vegetal y animal, tiempo, método de extracción, entre otros. Por lo tanto, todo esto redundará en un mejor análisis y comparación de todos los resultados obtenidos de las constantes de equilibrio.

(a) Proceso de solubilización-precipitación del AH-L por medio de re-extracciones continuas:

Se realizaron pruebas de re-extracción (solubilización y precipitación) del AH-L, inicialmente con el fin de observar si durante este proceso existen cambios químicos que alteren significativamente la interpretación de resultados posteriores (caracterizando cada fracción por diferentes técnicas y métodos analíticos). Por otro lado, para corroborar lo anterior se calculan las constantes de equilibrio, con el fin de evaluar y dar continuidad a la reactividad que presentan con el metal. Para ello a continuación se describe el procedimiento de obtención de cada fracción:

Se realizaron re-extracciones continuas partiendo del AH-L original (**AH-I**) para preparar una solución madre de 1000 ppm con un pH \approx 12.63 por la adición de NaOH, posteriormente, se añadió HCl concentrado hasta obtener un pH \approx 1 para re-precipitar el AH. El precipitado se filtró a vacío y se secó en la estufa a 80 °C durante 2 h (**AH-II**). De la fracción AH-II se preparó nuevamente una solución de 1000 ppm regulando el pH a 12.63 por medio de la adición de NaOH; el AH se precipitó mediante el tratamiento anterior obteniéndose una nueva fracción (**AH-III**). A partir de la fracción AH-III y siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente se obtuvo la fracción **AH-IV** y finalmente la fracción **AH-V**. Este procedimiento se realizó por duplicado.

(b) Estimación de las constantes de equilibrio de los AHs y las fracciones: AH-I, AH-II, AH-III, AH-IV y AH-V con el ión metálico Cu (II):

Para la estimación de las constantes de equilibrio se utilizaron los AHs comerciales: AH-Le y AH-L, y el AH extraído en el laboratorio de una muestra de suelo mediante el proceso de extracción de pirofosfato de sodio e hidróxido de sodio (11.15 g de $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y 1 g de NaOH en 250 mL de solución) [3], y las fracciones re-extraídas como se indicó en el apartado anterior. Cada uno de los AHs (incluyendo cada una de las fracciones) caracterizados y analizados adecuadamente interaccionaron con el ión metálico Cu (II). Para ello, se procedió de la siguiente forma: antes de realizar las interacciones: AH-Cu²⁺ primero se activó primero se activó y calculó la capacidad de intercambio catiónico de una resina de tipo Dowex 50W-X8, 20-50 tamaño de partícula (Na⁺), pesando 5 g de resina, adicionando 500 mL de HCl 1.0 M, seguido por un lavado con 500 mL de HCl 0.1 M y finalmente con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. Posteriormente, la resina se cargó con NaOH 0.1 N en NaCl al 5 % (100 mL), lavando también con agua desionizada como último paso. Una vez que la resina esta en forma sódica se seco en la estufa durante una hora a 40 °C [4].

Por otro lado, cabe mencionar que se realizaron experimentos previos para establecer correctamente algunos parámetros (cantidad de reactivos, concentraciones, tiempo, entre otros) en el método de complejación y poder desarrollarlo adecuadamente. Este método consistió de preparar soluciones con diferentes concentraciones de AH (0 , 3.0×10^{-6} , 6.0×10^{-6} , 9.0×10^{-6} , 3.0×10^{-5} y 4.0×10^{-5} M) con una concentración constante del metal (2 ppm), ajustando cada una a pH ≈ 3.5 con HCl ó NaOH 0.1 y 1 N. Las diferentes soluciones se mezclan con 0.5 g de resina y se ponen en agitación durante 1 h, transcurrido este tiempo se filtra la solución y el metal no intercambiado en la resina se determina en un espectrofotómetro de Absorción Atómica Modelo SpectrAA 880, Marca Varian.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de *AH-Metal* por espectroscopía de Absorción Atómica y realizando los cálculos correspondientes para obtener los valores de las constantes de equilibrio, se toman en cuenta las siguientes consideraciones [5]:

Si M_L es el metal libre en solución en un sistema que contiene un ligando orgánico: L (AH), x es el número de moles de ligando que se combinan con un mol de metal y ML_x es el complejo: ligando orgánico-metal en solución (AH-Metal), la reacción de complejación puede expresarse de la siguiente manera:



Por otro lado, M_R es el metal libre en solución, R es la resina de intercambio catiónico y MR el metal enlazado con la resina por unidad de peso (mol/kg). El proceso de extracción de M a la resina se puede representar con el siguiente equilibrio:



La constante de estabilidad para el complejo (K), se determina tomando como base la ecuación 1 con la siguiente ley de acción de masas:

$$K = \frac{[ML_x]}{[M_L] [L]^x} \quad (3)$$

La constante de distribución del metal en solución (λ_o), en el proceso de intercambio catiónico en ausencia de un agente complejante orgánico (AH), puede expresarse de la siguiente forma:

$$\lambda_o = \frac{MR}{M_R} \quad (4)$$

$$[MR] = [ML]$$

$$[M_L]_{Total} = [ML]_{Libre} + [ML] \quad (5)$$

Si se sustituye la ec 5 en la ec 4 se obtiene la constante de distribución en presencia de un agente complejante (λ) que se representa de la siguiente forma:

$$\lambda = \frac{MR}{(M_L + MLx)} \quad (6)$$

Relacionando las ecuaciones 4 y 6 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\lambda_o}{\lambda} = \frac{M_L + MLx}{M_R} \quad (7)$$

Siendo M_L y M_R iguales en este sistema descrito, la constante de estabilidad (K) del complejo ML se obtiene finalmente:

$$\log \left[\lambda_o / \lambda - 1 \right] = \log K + x \log [L] \quad (8)$$

donde:

λ_o = Constante de distribución en ausencia de AH ($mL \cdot g^{-1}$)

λ = Constante de distribución en presencia de AH

$\log K$ = logaritmo de la constante de estabilidad

x = número de moles de AH que se combinan con un mol de metal

$[L]$ = concentración del AH en Molaridad (mol/litro)

Los valores: de x y $\log K$ fueron determinados al realizar el análisis por regresión lineal de los correspondientes datos de la curva en el plano en forma logarítmica: $\log ((\lambda_o / \lambda) - 1)$, obteniendo la pendiente y el intercepto de la línea descrita por la ec 8, que corresponde al valor logarítmico de la constante de estabilidad ($\log K$) (Figuras 1 y 2).

Es importante aclarar que λ_o fue determinada por la siguiente ecuación:

$$\lambda_o = \frac{\alpha_o V}{100 - \alpha_o} g \quad (9)$$

donde:

α_o = % de metal enlazado a la resina

$(100 - \alpha_o)$ = % de metal permanente en solución

V = Volumen de solución

g = gramos de resina

El procedimiento descrito y los cálculos mencionados se realizaron para cada uno de los AHs y para cada fracción (AH-I, AH-II, AH-III, AH-IV y AH-V). Por otro lado, a partir de la

representación de $\log ((\lambda_0 / \lambda) - 1)$ contra las diferentes concentraciones de AH, se obtiene una curva cuya ordenada al origen representa la constante de equilibrio de formación del complejo ($\log K$), como se observa en las figuras 1 y 2.

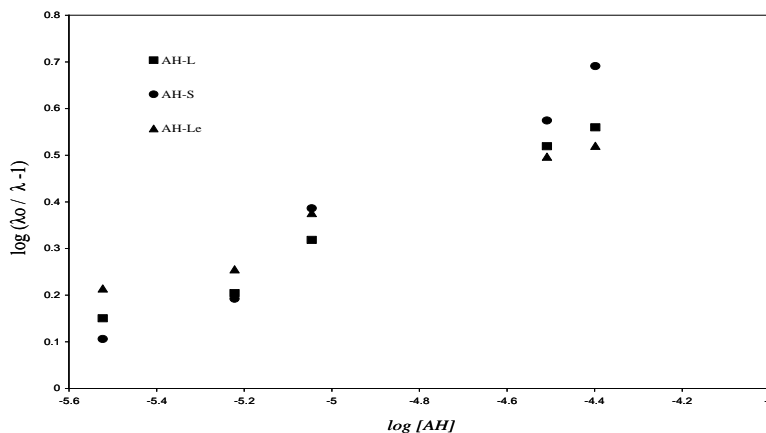


Figura 1. Curvas para la obtención de la constante de estabilidad de los complejos $AH-Cu^{2+}$ para los AHs comerciales (AH-Le y AH-L) y el AH extraído (AH-S)

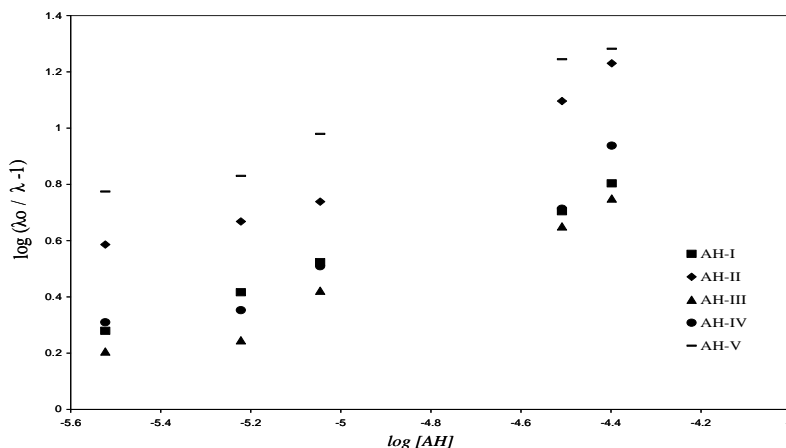


Figura 2. Curvas representativas para la obtención de la constante de estabilidad de los complejos $AH-Cu^{2+}$ de cada fracción obtenida (AH-I, AH-II, AH-III, AH-IV y AH-V) del AH-L

Los respectivos valores de las constantes de equilibrio se presentan en las siguientes tablas:

Tabla 1. Valores estimados de la interacción de Cu^{2+} con AHs comerciales (AH-Le y AH-L) y el AH extraído del suelo (AH-S)

Muestra de AH	Log K*
AH-Le	2.73 ± 0.1
AH-L	3.75 ± 0.1
AH-S	4.75 ± 0.2

Tabla 2. Valores estimados de la interacción de Cu^{2+} con cada fracción del AH-L: AH-I, AH-II, AH-III, AH-IV y AH-V

Muestra de AH	Log K*
AH-I	3.67 ± 0.20
AH-II	4.15 ± 0.04
AH-III	4.29 ± 0.10
AH-IV	3.86 ± 0.20
AH-V	3.49 ± 0.20

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla 1 se observa que el AH extraído en el laboratorio (AH-S) presenta una mayor complejación con el Cu^{2+} , lo cual se atribuye al método de extracción empleado (se obtiene al AH con una mayor pureza), comparado con los AHs comerciales y de acuerdo a los análisis de caracterización presentó mayor cantidad de grupos funcionales: carboxílicos y fenólicos; por otro lado, en las fracciones obtenidas (Tabla 2) la constante de equilibrio va aumentado hasta la fracción AH-III, posteriormente va decreciendo, lo cual se atribuye a que en las fracciones AH-IV y AH-V la estructura del AH está sufriendo una hidrólisis ácida. Hasta el momento se ha comprobado que las modificaciones en sus propiedades químicas corresponden no sólo a un proceso de purificación, sino a reacciones que aumentan el grado de humificación y autooxidación que involucran sobre todo a los grupos fenólicos hasta llegar a una polimerización, logrando una mayor estabilidad estructural en las diferentes fracciones. Esta deducción es importante ya que algunos estudios de elucidación estructural de AHs se basan en la re-extracción y análisis subsecuente de fracciones donde no se cercioran sobre la estabilidad del AH.

CONCLUSIONES

De manera general se observó que el método de extracción empleado para el AH-S presenta buenos resultados y una vez más se confirma con el valor obtenido de la constante de equilibrio; por otro lado, aunque el proceso de re-extracción ayuda a purificar el AH hasta la fracción AH-III (aumentando el valor de la constante de equilibrios con Cu), purificaciones sucesivas tal y como se recomiendan en procesos de extracción de ácidos húmicos, pueden afectar a la molécula hidrolizándola y cambiando radicalmente su capacidad complejante.

AGRADECIMIENTOS

SNV agradece la beca otorgada por CONACyT para la realización de estudios de Doctorado.

REFERENCIAS

- [1] G. Davies, E.A. Ghabbour. Journal of Chemical Education. **78**, 1609-1614 (2001).
- [2] D. Smejkalová, A. Piccolo. Biomacromolecules. **6**, 2120-2125 (2005).
- [3] M.M. Kononova. Materia Orgánica del Suelo. Oikos-tau, S.A. ediciones. Apartado 5347 – Barcelona. Vilassar de mar, Barcelona España (1982).
- [4] S. Fisher, R. Kunin. Analytical Chemistry. **27**, 7, 1191-1194 (1955).
- [5] A.K. Pandey, S.D. Pandey, V. Misra. Ecotoxicology and Environmental Safety. **47**, 195-200 (2000).