

I-056 - DEGRADACIÓN DEL COLOR DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS EN AGUAS POR OZONACIÓN

Hugo Eduardo Solís Correa⁽¹⁾

Maestro en Ciencias. Área de Química y Fisicoquímica Ambiental

Icela Dagmar Barceló Quintal

Doctorado en Ciencias.

Julisa García Albortante

Maestría en Ciencias e Ingeniería.

María Elba Ortiz Romero Vargas

Doctorado en Ciencias.

Edgar López Galván

Doctorado en Ciencias.

Endereço⁽¹⁾: Área de Química y Fisicoquímica Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, México D. F., CP 02200, México. Correo Electrónico: hsoliscorrea@yahoo.com.mx

RESUMEN

Las sustancias húmicas son mezclas muy complejas de macromoléculas orgánicas que provienen de la descomposición parcial microbiana de la materia orgánica vegetal en medio ácido, húmedo y con poca oxigenación. El peso molecular promedio es de 50 000 a 100 000 y en su estructura se reconocen fracciones de ácidos salicílico e isoftálico, además de grupos fenoles o aldehídos. Estas sustancias comunican al agua una coloración que va desde el amarillo hasta el café oscuro o negro. En este trabajo se estudia la reacción de una sustancia húmica comercial con ozono. Los principales hallazgos son que la degradación del color, monitoreada mediante espectrofotometría en el ultravioleta – visible es mucho más rápida que la degradación de la materia orgánica, monitoreada mediante el análisis de la demanda química de oxígeno DQO. Esto significa que de la composición de las macromoléculas húmicas, solamente un conjunto de las sustancias que dan color son degradables, pero existe otro conjunto de compuestos que son recalcitrantes. Se analizó el efecto de la presencia de iones sodio y nitrato y el efecto del pH de las soluciones húmicas durante la ozonación, modificando las soluciones iniciales con NaNO_3 , NaOH o con HNO_3 . Se encuentra que todas las cinéticas de degradación con ozono son reacciones de pseudo – primer orden, que las constantes de velocidad siempre son mayores en las ecuaciones cinéticas espectrofotométricas, que las velocidades de reacción seguidas por DQO son muy semejantes en todos los casos, significando esto que la fracción recalcitrante se mantiene constante, independiente de las variaciones de la calidad del medio, en oposición a la degradabilidad de la fase colorida, cuya velocidad de reacción disminuye cuando aumenta la salinidad o la acidez del medio. Se observó que durante la ozonación, disminuye el pH de las soluciones húmicas, lo cual es consistente con la liberación de ácidos orgánicos a partir de su estructura macromolecular.

PALABRAS CLAVE: Ozono, decoloración, sustancias húmicas.

INTRODUCCIÓN

Algunos compuestos orgánicos reaccionan con ozono muy rápidamente hasta la mineralización, dentro del intervalo de minutos o aún de segundos (fenol, ácido fórmico), mientras otros reaccionan más lentamente (ácidos de humectación y fúlvicos, varios pesticidas, tricloretoano etc.). En algunos casos, los materiales orgánicos son oxidados en forma solamente parcial con ozono. Una ventaja importante de la oxidación parcial de materiales orgánicos es que los materiales orgánicos residuales se polarizan mucho más que el/los originales produciendo materiales insolubles o complejos que se pueden quitar con filtros de carbón activado.

El problema a tratar en este trabajo es la degradación del color en aguas naturales, municipales o agrícolas. El color en el agua, puede estar asociado a sustancias en solución (color verdadero) o a sustancias en suspensión (color aparente). El primero es el que se obtiene a partir de mediciones realizadas sobre muestras filtradas por membranas de 0.45 μm , mientras que el segundo proviene de las mediciones directas sobre muestras sin filtrar.

El color determina cualitativamente el tiempo durante el cual las aguas residuales han sido sujetas al proceso de actividad microbológica, es por ello que si el agua es reciente, ésta suele ser gris; sin embargo a medida que los compuestos orgánicos son descompuestos por las bacterias, el oxígeno disuelto en el agua residual se reduce a cero y el color cambia a negro [1].

Los productos de degradación de la materia orgánica conforman un conjunto de compuestos llamados “sustancias húmicas” que contienen tres tipos de componentes: las huminas, los derivados de los ácidos húmicos y los derivados de los ácidos fúlvicos. Todos ellos son polímeros muy complejos, donde predominan fracciones de tipo salicílico (2 hidroxibenzoico) y de tipo iso-ftálico (1,3 bencéndicarboxílico) e hidroxilos fenólicos [2]. Las huminas tienen pesos moleculares elevados (del orden de 200,000) y los derivados del ácido húmico son de menor tamaño, aunque pueden llegar de 50,000 a 100,000, y los derivados del ácido fúlvico son todavía menores, de 500 a 2000. La principal diferencia entre ellos, desde el punto de vista químico, es la solubilidad en medios ácido o alcalino. Las huminas son insolubles en cualquier medio, los derivados de ácidos húmicos son insolubles cuando el pH es menor que 2 y los derivados fúlvicos son solubles en medio acuoso a cualquier pH. Los derivados del ácido fúlvico le comunican a sus soluciones un color amarillento con tendencia a oscurecerse hacia el café. En la medida que las muestras naturales contienen mayor proporción de ácidos húmicos, el color se hace más oscuro, hasta dar una coloración casi negra [3].

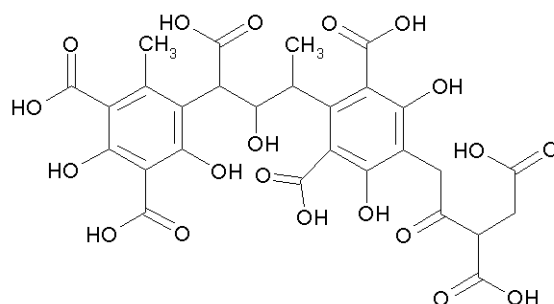


Figura 1. Estructura molecular típica de las sustancias húmicas.

Las sustancias húmicas son productos naturales que se desarrollan por la descomposición parcial de la materia vegetal húmeda, ácida y de poca oxigenación [4]. Desde el punto de vista fisicoquímico las sales húmicas son materiales muy polares con elevada capacidad de adsorción de iones metálicos de transición y muchos tipos de moléculas orgánicas polares. El término “húmico” proviene de su material de origen, el humus o suelo en proceso de modificación microbológica. Se ha encontrado que la capacidad de adsorción de metales es mucho mayor en los ácidos fúlvicos, pero los ácidos húmicos tienen mayor capacidad de intercambio iónico [5], lo cual los hace más útiles en agricultura. Los ácidos fúlvicos actúan fundamentalmente sobre la parte hipogea de las plantas, mientras que los ácidos húmicos tienen una influencia mayor sobre la parte aérea.

Este trabajo propone que el siguiente tratamiento sea la ozonación porque el ozono actúa como

- Oxidante para un conjunto amplio de contaminantes orgánicos, incluyendo colorantes, pesticidas, productos químicos, fármacos, detergentes, etc.
- Desinfectante e inhibidor de huevecillos de helmintos y otros agentes patógenos
- Mejorador de las características organolépticas (transparencia, aroma y sabor) del agua tratada [6]

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la solución de trabajo de ácidos húmicos:

El reactivo que se utilizó fue de la marca Aldrich, (catálogo H1,675-2). Este reactivo se usó sin ningún tratamiento. Se obtuvo el espectro IR en un equipo BRUCKER modelo ALPHA.

Se preparó una solución de 1000 ppm (1 g/L) y su disolución fue inmediata, No se observó sedimentos en la solución, a pesar de un gran número de horas que se dejó en reposo. Para construir la curva de calibración espectrofotométrica de la solución húmica se preparó una dilución a 100 ppm. De esta solución se hizo diluciones con 2, 4, 6, 8 y 10 mL, aforando en cada caso a 10 mL con agua destilada. Esto se hizo en tubos de ensayo de 13 x 100 mm. Con estas soluciones se obtuvo la curva de calibración $\text{Conc} = F(\text{Absorbancia})$, leyendo las muestras en el espectrofotómetro.

Los espectros UV – Visible fueron obtenidos de un espectrofotómetro Shimadzu UV- 160A

Procedimiento para la ozonación de las soluciones de ácidos húmicos.

El ozono fue producido en un generador de marca O3Residual, construido específicamente para el laboratorio del Área de Química y Fisicoquímica Ambiental. El régimen de trabajo usual de este generador se establece en 0.4 litros de oxígeno por minuto y un voltaje de operación de 9-10 kVolts

La reacción de ozonación se llevó a cabo en un reactor de vidrio 31x3.8 cm con boca estándar 34/45. La tapa tiene tres tubos de entrada/salida: una sirve para la admisión del flujo de oxígeno enriquecido con ozono y tienen un tubo con bujía de vidrio filtrante que sirve para que los gases de entrada formen burbujas muy pequeñas que aumentan la superficie de intercambio del ozono entre el oxígeno y la solución de trabajo, la otra abertura sirve de salida para los gases que han circulado en el interior. Esta salida se conecta a una trampa para gases donde se pone una solución de yoduro que se encargará de eliminar el ozono residual de la reacción, evitando que salga a la atmósfera del laboratorio y sea respirado. Por la tercera abertura se pasa un tubo que permite tomar muestras de líquido reaccionante, sin tener que destapar el reactor.



Figura2. Reactor

El reactor se cargó con 200 mL 1000 ppm de la solución de trabajo. Con una jeringa se fueron extrayendo cada cierto tiempo, alícuotas de 10 mL y se almacenaron en tubos de ensayo de 13x100mm. Al terminar el experimento, de cada tubo de ensayo se tomaron 2 mL para hacer el análisis de DQO y 1 mL adicional para diluir a 10 mL y con esta solución llenar la celda del espectrofotómetro. Al líquido residual de los tubos inicial y final se les tomó el pH con un equipo HANNA HI98150 de campo.

Para la cuantificación del contenido húmico de las soluciones se llevó a cabo la determinación de la DQO de las diferentes muestras. Para medir la DQO se utilizó la técnica y los reactivos propuestos por la empresa HACH, referidos en el Standard Methods [7]. La técnica consiste en adicionar 2 mL de muestra a un tubo de ensayo HACH con numero de catalogo 21259-15 que contiene una solución previamente preparada para determinar DQO en el intervalo de 20 a 1500 ppm. El tubo tiene un tapón de baquelita que sella herméticamente y después se coloca en un horno para tubos marca HANNA HI839800 que ya contiene un programa automático para la digestión. En pocos minutos el horno llega a 150° C y entonces se oprime el botón de START. En la pantalla del horno aparecen los mensajes de temperatura del horno y del tiempo residual de digestión. Inicialmente el tiempo residual es de 2 horas y cuando este tiempo se agota se emite una señal sonora para apagar el horno y que se vaya enfriando espontáneamente hasta la temperatura ambiente.

La muestra digerida es permanentemente estable. La lectura de las muestras digeridas se realiza en un fotómetro de longitud de onda fija de 447 nm marca HACH Mod. DREL/2400. La determinación con este equipo exige que se haya digerido una muestra que se haya cargado con agua bidestilada en forma simultánea a las alícuotas a analizar. Esta muestra sirve de blanco, que se usa como muestra de calibración para el valor *cero* de la DQO. Se calibra a cero y se cambia el blanco por una de las muestras digeridas y el fotómetro proporciona la lectura directa en mg/L de oxígeno demandado.

Se corrieron por duplicado experimentos cinéticos de degradación con ozono en cada una de las variantes:

Ácidos húmicos, 1000 ppm + ozono

Ácidos húmicos, 1000 ppm + ozono + Nitrato de Sodio NaNO_3 0.3 M

Ácidos húmicos, 1000 ppm + ozono + Nitrato de Sodio NaNO_3 0.6 M

Ácidos húmicos, 1000 ppm + ozono + Hidróxido de Sodio NaOH a pH =11.7

Ácidos húmicos, 1000 ppm + ozono + Ácido Nítrico HNO₃ a pH = 1.7

En cada corrida cinética se midieron dos valores cuantitativos: la absorbancia en el máximo de la curva de absorción de luz y el valor de la DQO. Para cada experimento se sacaron 2 curvas cinéticas y sus ecuaciones.

RESULTADOS

La curva de calibración espectrofotométrica dio una línea recta, confirmando que en el intervalo de trabajo se cumple la Ley de Lambert y Beer, con la ecuación:

$$\text{Conc(ppm de húmicos)} = 51.727 * \text{Absorbancia máxima a } 300 \text{ nm} - 2.1068 \quad \text{Con } R^2 = 0.9969$$

Se muestra como ejemplo la ozonación de la solución húmica a 1000 ppm en su pH natural de 6.8 – 7.00. Se observa que ambas cinéticas responden al pseudo orden 1 [8].

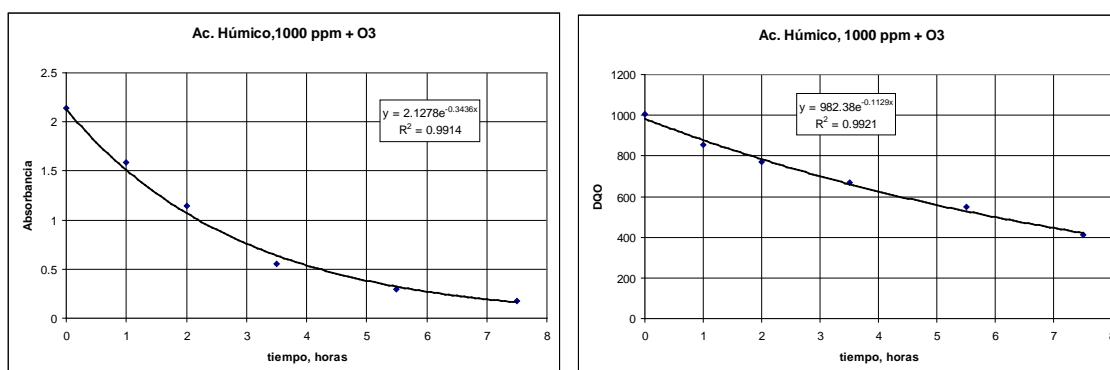


Figura 3. Cinética de degradación con ozono de soluciones húmicas de 1000 ppm. A la izquierda es la cinética de degradación del color y a la derecha está la cinética de la degradación según la DQO

Tabla 1. Constante de velocidad de reacción en las degradaciones de ácidos húmicos con ozono

Sustancia Húmica	Respecto a Absorbancia	Respecto a DQO	pH inicial	pH final
Ac. Húmico 1000 ppm	0.3436	0.113	6.8	3.4
Ac. Húmico + NaNO ₃ 0.3	0.2222	0.175	6.4	3.0
Ac. Húmico + NaNO ₃ 0.6	0.1826	0.165	6.7	3.0
Ac. Húmico + NaOH,	0.3212	0.136	11.7	7.55
Ac. Húmico + HNO ₃ ,	0.2294	0.105	1.7	1.7

Tabla 2. Porcentajes de degradación relativa de los ácidos húmicos con ozono
% de degradación relativa = 100 x (Valor inicial – Valor final)/Valor inicial

Sustancia Húmica	Respecto a Absorbancia (respecto al color)	Respecto a DQO
Ac. Húmico 1000 ppm	91.66	59.12
Ac. Húmico + NaNO ₃ 0.3 M	83	74.9
Ac. Húmico + NaNO ₃ 0.6 M	75.42	73.88
Ac. Húmico + NaOH, pH=11.7	92.09	68.16
Ac. Húmico + HNO ₃ , pH=1.73	87.6	60.45

CONCLUSIONES

Aún con diferentes velocidades de reacción, el ozono degrada visiblemente a las sustancias húmicas disueltas en agua, en muy pocas horas. Debe hacerse notar que en todos los casos la degradación del color resulta más importante que la degradación de la carga orgánica (tabla 2).

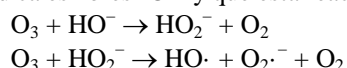
Se puede explicar porque resulta que el ozono puede degradar alguna parte de las moléculas húmicas, que son muy complejas según se explicó en la introducción, pero esta degradación no conduce a la mineralización total,

hasta CO₂, agua y productos minerales como pudieran ser nitratos, sulfatos, etc., si es que la composición original de la sustancia húmica contuviera, por ejemplo, nitrógeno amoniacal debido a la presencia de proteínas de origen vegetal, azufre de tioles y sulfuros orgánicos. Cuando la degradación conduzca a moléculas orgánicas más sencillas que las que exhiben las sustancias húmicas, puede haber degradación del color, pero las nuevas moléculas producidas mantienen la misma cantidad de carbonos orgánicos y darán respuesta a la DQO. Por ejemplo, si la degradación se diera en algún enlace C – C, el producto de la oxidación sería un compuesto orgánico de tipo C₂ con uno o más grupos OH, por ejemplo el ácido glicólico HOCH₂ – CO.OH, o el glicol (CH₂OH)₂, pero estas nuevas moléculas no son volátiles y la cantidad de carbonos en el sistema permanece constante, por lo que la DQO no se modifica en comparación con la DQO existente en la muestra previa a la ozonación. En cambio, si la ozonación ocurriera en algún sitio carboxílico como los que se muestran en la figura 2, el producto de la oxidación será el ácido carbónico que se descompone en CO₂ y agua. Como el CO₂ es volátil y el medio de reacción contiene un flujo de arrastre, el gas se escapa y la medición de la DQO contará con un átomo de carbono menos que la muestra original.

La pérdida de color ocurrirá cuando el ozono ataque a los dobles enlaces, los cuales son muy frecuentes en las sustancias húmicas.

Se observa que existe un efecto salino primario [8] porque la velocidad de reacción (tabla 1) disminuye cuando aumenta la concentración de la sal adicionada. Se escogió que la sal fuera el nitrato de sodio NaNO₃ por dos razones: es una sal fuertemente iónica y dará muy claramente el efecto, si es que existe. La otra razón es que, de existir átomos de nitrógeno en la composición de la sustancia húmica, éstos formarán por oxidación iones nitrato, con lo cual el efecto de los nitratos creados se sumarán a los adicionados en el experimento. También se observa otro efecto por la presencia de sales: en la tabla 2 se comparan los porcentajes de degradación del color y de la DQO en estos experimentos. Es significativo que cuando hay nitrato de sodio en el medio, ambos porcentajes de degradación tienden a ser iguales, como si su presencia indujera al ozono a atacar principalmente los centro que degradan simultáneamente el color y la DQO.

Significativamente, la adición de hidróxido de sodio o de ácido nítrico conducen a una disminución de la velocidad respecto a la desaparición del color, aunque los valores de velocidad en medio básico son prácticamente iguales (0.3436 y 0.3212). En medio básico la velocidad de reacción aumenta de 0.113 a 0.136 en términos de DQO. Von Gunten [9] explica que el ozono sufre una reacción con el agua que conduce a la generación de radicales libres ·OH y que esta reacción se favorece en medio alcalino:



Entonces pueden ser los radicales HO· y O₂·⁻ los agentes oxidantes de las sustancias húmicas, además de que se sabe que el radical libre OH es la segunda especie más oxidante de la naturaleza, menos que el flúor F₂ y más que el ozono O₃. De nuevo la degradación se orienta más a los centros de color, que mejoran el porcentaje de degradación relativo del 91.66 al 92.09%, que a los que degradan DQO, pero se observa que la degradación de DQO también mejora de 59.12 a 68.16%.

En medio ácido el ozono se muestra como un oxidante muy enérgico y debiera esperarse que la velocidad de reacción aumentara, pero se observa que ocurre lo contrario, la velocidad con respecto al color cambia de 0.3436 a 0.2294 y con respecto a la DQO cambia de 0.113 a 0.105. El porcentaje de degradación relativo respecto a la DQO se mantiene prácticamente constante con respecto al primer experimento (60.45 respecto a 59.12)

Otra evidencia obtenida es el comportamiento del pH durante la ozonación. El pH final siempre fue más bajo que el inicial. El pH inicial estuvo cercano a la neutralidad en las tres primeras muestras (6.8, 6.4 y 6.72), pero son francamente ácidas al terminar la ozonación, con pH de 3.4, 3.0 y 3.0. Esto significa que la mayor parte de los grupos carboxilo presentes en la estructura de los ácidos húmicos están neutralizados con sales de sodio, pero la ozonación debe estar produciendo ácidos como productos de degradación. Algunos ácidos deben ser carboxílicos derivados de las terminales –CO.OH que aparecen en la estructura (ver la figura 1), pero es posible que, de existir el grupo amina en la estructura de húmico, por ozonación se convierta en ácido nítrico, que es muy fuerte, aunque la concentración debe ser muy baja.

Cuando se adiciona NaOH a la solución inicial, el pH a tiempo cero desde luego es el del hidróxido de sodio adicionado, pero al final el pH fue de 7.55, por lo que se debe suponer que en esta ozonación también hubo producción de ácidos carboxílicos, que fueron neutralizando la base añadida, Cuando el pH inicial fue 1.73, por la adición de HNO₃, el pH final fue igual porque en las mezclas de ácidos, el pH que se observa corresponde al del ácido más fuerte, que en este caso fue el nítrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Crites R., Tchobanoglous G., Tratamiento de Aguas Residuales en pequeñas poblaciones. McGraw – Hill, Colombia, 2000.
2. Fassbender H. W., Bornemisa E., Química de Suelos. Servicio Editorial IICA. 1989.
3. Armenta H., López L., Lo Mónaco S., Caracterización espectroscópica de estructuras orgánicas extraídas de ácidos húmicos. VeneSuelos 16(1 y 2), 6 – 13, 2008
4. Vaca R., Lugo J. y Esteller V., Caracterización de la materia orgánica soluble y de los ácidos húmicos en suelo acondicionado con lodo residual fresco o compostado. Rev. Internacional de Contaminación Ambiental, 22(1), 27 – 37, 2006.
5. Graciano S., Faustino M. A. y Sepúlveda C., Adsorção de concho e cadmio em columnas de turfa. Química Nova 23(4), 2000.
6. Kogelschatz U., y Eliasson B., Ozone generation and Applications. Handbook of electrostatic Processes. Editado por J. Chang, A. J. Nelly y M. Crowley, 1995.
7. Standart Methods, American Public Health Association, 1999.
8. Logan S. R., Fundamentos de Cinética Química. Addison Wesley, 2000.
9. Von Gunten U., Ozonation and drinking water: Part 1. Oxidation kinetic and product formation. Water Research 37, 1443 – 67, 2003.