



# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ



## INGENIERÍA BIOQUÍMICA

PROYECTO DE RESIDENCIA PROFESIONAL

EVALUACIÓN DE LA INTERACCIÓN DE LIXIVIADOS CON BIFENILOS  
POLICLORADOS.

LABORATORIO DE BIOTECNOLOGIA

FECHA DE INICIO

27 AGOSTO DE 2012

FECHA DE TÉRMINO

19 DE DICIEMBRE DE 2012

ASESOR INTERNO

DRA. ROCÍO MEZA GORDILLO

REVISORES

DR. JOSÉ HUMBERTO CATAÑÓN GONZÁLEZ

DR. JOAQUÍN ADOLFO MONTES MOLINA

PRESENTA

YARENI GARCÍA GONZÁLEZ

NÚMERO DE CONTROL

08270280

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS

18 DE DICIEMBRE DE 2012

## Índice

I.INTRODUCCIÓN .....	4
II.JUSTIFICACIÓN .....	8
III.OBJETIVOS .....	8
Objetivo General .....	8
Objetivos específicos .....	8
IV. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA .....	8
V. PROBLEMAS A RESOLVER.....	9
VI. ALCANCES Y LIMITACIONES .....	10
6.1 Alcances .....	10
6.2 Limitaciones .....	10
VII. FUNDAMENTO TEÓRICO .....	10
7.1 Humus, materia orgánica y sustancias húmicas. ....	10
7.1.1 Propiedades de las sustancias húmicas .....	12
7.1.2 Estructura macromolecular de las SH.....	15
7.1.3 Formación de las sustancias húmicas. ....	17
7.1.4 Funciones de la materia orgánica. ....	21
7.2 BIFENILOS POLICLORADOS (BPC's).....	26
VIII.-PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES REALIZADAS	28
8.1.- Extracción de lixiviado .....	28
8.2.-Determinación de pH .....	29
8.3.- Potencial redox (mV) .....	29
8.4.-Determinación de humedad .....	29
8.5.- Determinación de cenizas . ....	30
8.6.- Alcalinidad total .....	30
8.7.- Determinación Sulfatos .....	30
8.8.- Acidez total .....	31
8.9.-Acidez <i>carboxílica</i> .....	31
8.10.- OH fenólicos .....	32
8.11.- Espectros infrarrojo IR (interacción de lixiviados con Decaclorobifenilo) .....	32
8.12.- Absorbancia UV.....	32
IX. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	33
9.1.- Composición química de los lixiviados .....	33
9.2.- Espectros infrarrojo IR (interacción de lixiviados con BPCs) .....	34

9.3.- Espectros UV Lixiviado Tec, Comercial y BPCs .....	37
XI.- CONCLUSIÓN.....	40
XII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41
XIII.- ANEXOS.....	44

## I.INTRODUCCIÓN

Los suelos ricos en materia orgánica son usualmente reconocidos como fértiles porque esta sirve como fuente directa de nutrientes para la planta y contribuye, entre otras cosas, a una mejor agregación y estructura del suelo.

Los lixiviados de compost se obtienen de la adición de agua al compost aeróbico maduro, de donde resulta un líquido oscuro e inodoro, que posee nutrientes solubles y microorganismos benéficos. Este tipo de producto se diferencia de los extractos de compost, que provienen de la mezcla fermentada que se obtiene de colocar en un saco el material y este a su vez en un recipiente de agua durante una a dos semanas; su primer beneficio es como fertilizante líquido. Asimismo, se distinguen del *té* de compost, que se obtiene al colocar material maduro de compost en agua, a través de una oxigenación continua, para recoger un extracto alimentado con una fuente energética, que permite el crecimiento de microorganismos benéficos (Diver 2002b).

El composteo es un proceso biológico mediante el cual es posible convertir residuos orgánicos en materia orgánica estable (composta), gracias a la acción de diversos microorganismos. Las aplicaciones más comunes del composteo incluyen el tratamiento de residuos agropecuarios, desechos de jardinería y cocina, residuos sólidos municipales y de lodos (Semple, *et. al*, 2001).

El vermicomposteo es el método de procesamiento de materia orgánica, utilizando diferentes especies de lombriz de tierra. Se considera que esto es más efectivo que el composteo para el procesamiento de los residuos, pues el producto obtenido (vermicomposta) mejora las características fisiológicas de las plantas por la aportación de fitohormonas, mejora la retención y penetración del agua en el suelo, ayuda a aumentar el perfil del suelo al influir en el proceso de mineralización; el contenido de elementos mayores es más balanceado y eficiente que otras materias orgánicas empleadas como fertilizante, abonos verdes, estiércoles, lodos, residuos de cosecha y residuos agroindustriales (Álvarez, 1998).

El método, combina la composta natural con la utilización de lombrices, y es conocido como lombricultura, la cual se define como el uso de la lombriz de

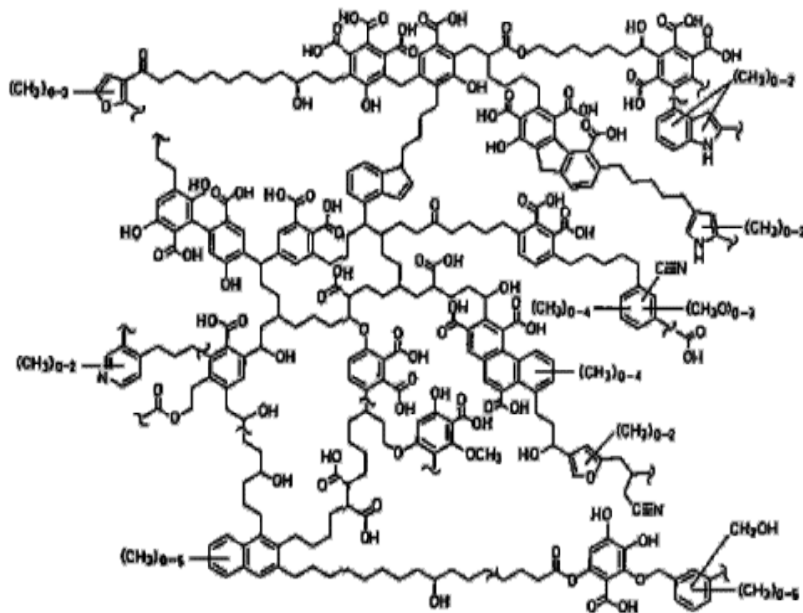
tierra para la descomposición de los desechos orgánicos generando un producto denominado vermicomposta (Ferruzzi, 1999).

Existen multitud de tipos de lombrices, pero la más utilizada para vermicompostaje es la conocida como lombriz roja de California (*Eisenia foetida*), de color rojo púrpura, con la cola algo achatada y levemente amarilla. El peso es de un gramo aproximadamente y mide de 5 a 9 cm, con 3-5 mm de diámetro.

La materia orgánica que llega al suelo, tras un proceso de descomposición, sufre profundas modificaciones en donde una fracción da lugar a las llamadas sustancias húmicas, que son propias y exclusivas del suelo, este proceso se conoce como humificación. Las sustancias húmicas pueden ser divididas en tres fracciones que son: huminas, ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, los cuales no son compuestos simples, si no macromoléculas polielectrolíticas muy complejas de elevado peso molecular (Swift, 1999; Sutton, 2005).

Al proceder del mismo origen, las sustancias húmicas contienen entre ellas propiedades en común como son los grupos funcionales contenidos en su estructura. Para darnos una idea de su composición es necesario tomar en cuenta que el tejido de las plantas está constituido de C, H, O, N, S, P y un número determinado de otros elementos, donde la parte orgánica está formada de numerosos compuestos orgánicos, los cuales incluyen celulosa (15-60%), hemicelulosa (10-30%), proteínas (2-15%), lignina (5-30%) y otros componentes. Aunque las sustancias húmicas no están exactamente constituidas del tejido de las plantas, el proceso de humificación abarca la descomposición de lignina, aminoácidos y carbohidratos para la síntesis de estas sustancias. Por lo tanto, la estructura de las huminas, ácidos fúlvicos y ácidos húmicos contempla la presencia principalmente de grupos oxigenados y nitrogenados (Tan, 1998).

Para darnos una idea de la complejidad de estos compuestos, se presenta la estructura del ácido húmico propuesta por Hatcher en 1994(Figura 1).



**Figura 1.** Estructura del ácido húmico

Junto con el material arcilloso, las sustancias húmicas son responsables de muchos procesos químicos llevados en el suelo. Ellas participan en una serie de complejas reacciones, influyendo directa e indirectamente en el crecimiento de plantas y en la movilidad de metales y otros contaminantes en el suelo. Entre la función de estos componentes podemos citar el mejoramiento de la estructura del suelo, aumento de la actividad microbiana, incremento de la capacidad de intercambio catiónico del sistema, mejor retención del agua, formación de complejos estables con cationes polivalentes, amortiguador en los cambios de pH, etc. De esta manera, estas sustancias regulan el transporte de nutrientes hacia las plantas, y al estar acumuladas en los estratos superficiales del suelo, disminuyen el riesgo de la migración de contaminantes hacia los acuíferos. (Hatcher, 1994)

Los BPC's o Bifenilos policlorados son una serie de compuestos organoclorados, que constituyen una serie de 209 congéneres, los cuales se forman mediante la cloración de diferentes posiciones del Bifenilo, diez en total.

Los fabricantes de este producto reconocieron su toxicidad ambiental, pero debido a la forma de uso y sus aplicaciones industriales, reconocieron además,

la imposibilidad práctica de controlar las emisiones al medio de estos productos.

Es por ello que en la actualidad los BPC's se encuentran ampliamente difundidos en el medio ambiente, ya sea por vertido directo de industrias que lo utilizan o por combustión y vertido a ríos y aguas marinas de desechos contaminados.

El efecto que tienen estos compuestos en la salud humana, sobre todo en personas expuestas a grandes cantidades de BPC's son efectos en la piel como acné o salpullidos y daños en el hígado. Mientras que algunos animales expuestos en su alimentación a esta molécula, sufrieron daños en el hígado, estómago, glándulas tiroideas y algunos murieron (Contreras, 2009).

Finalmente, el porcentaje de ácidos húmicos y fúlvicos en el suelo y sus características dependen de la geología de la región, tipo de suelo, condiciones climatológicas, flora, fauna y actividad antropogénica. Con la finalidad de comprender las variaciones en las características que pueden presentar los ácidos húmicos de una misma región, en este trabajo se llevó a cabo la caracterización de dos lixiviados tomados de dos lugares distintos de la ciudad de Ocozocuaútlal carretera Ocozocuaútlal-Villaflores y la ciudad de Tuxtla Gutiérrez carretera panamericana Km 1080 colonia Terán.

## **II.JUSTIFICACIÓN**

Los lixiviados de lombriz son ricos en microorganismos benéficos, su resistencia a la fijación y al lavado actúa para racionar la fertilización, ya que hace asimilable en todo su espectro los nutrientes, evitando la concentración de sales, y creando además un medio ideal para la proliferación de organismos benéficos como bacterias y hongos los cuales pueden interaccionar de manera satisfactoria para la remoción y/o eliminación de los BPC's.

## **III.OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Evidenciar las interacciones entre los grupos funcionales presentes en lixiviados y ácidos húmicos y fúlvicos, y los Bifenilos policlorados para su remoción en suelo contaminado.

### **Objetivos específicos**

- Evaluar la interacción entre los grupos funcionales presentes en las moléculas de los lixiviados y los Bifenilos policlorados, mediante espectroscopía de ultravioleta e infrarrojo.
  
- Evaluar la interacción entre los grupos funcionales presentes en las moléculas de los ácidos húmicos y fúlvicos y los Bifenilos policlorados, mediante espectroscopia de ultravioleta e infrarrojo.

## **IV. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA**

El área en la que se realizó este proyecto, fueron los laboratorios del polo tecnológico para el desarrollo e investigación y pruebas analíticas en biocombustibles, laboratorio de biotecnología y de investigación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez.



En el polo se utilizó el laboratorio de infrarrojo y el de análisis bromatológico, en el laboratorio biotecnología se utilizó el área de pesado, el área de preparación de reactivos. En el de investigación se utilizó el área de muflas y hornos para cenizas así mismo fue utilizado el laboratorio del edificio N, en el cual se lleva a cabo el composteo de las lombrices para la obtención del lixiviado.

La ubicación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez se encuentra ubicado en la Carretera Panamericana, Km 1080, en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; esta institución tiene como objetivo promover el desarrollo integral y armónico del educando con los demás, consigo mismo y con su entorno mediante una formación intelectual que lo capacite en el manejo de los métodos y los lenguajes sustentados, en los principios de identidad nacional, justicia y democracia.

## **V. PROBLEMAS A RESOLVER**

Proponer el uso de biofertilizantes que sirvan como alternativa para el mejoramiento del suelo y conservación del medio ambiente.

Reducir la contaminación de los fertilizantes químicos y mejorar las propiedades del suelo de cultivo, reducir la salinidad, aumentar la actividad microbiana, la formación de raíces y crear además un medio ideal para la proliferación de organismos benéficos, bacterias y hongos que ayuden a la eliminación de los BPC's.

Caracterizar físicamente al lixiviado para un posible uso a mediano o largo plazo si se puede utilizar como un descontaminante.

## **VI. ALCANCES Y LIMITACIONES**

### **6.1 Alcances**

En este proyecto se caracterizó a los lixiviados y se evidenciaron las interacciones entre los grupos funcionales presentes en lixiviados y ácidos húmicos y fúlvicos, y los Bifenilos policlorados para su remoción en suelo contaminado.

### **6.2 Limitaciones**

El escaso material en los laboratorios de biotecnología, la falta de reactivos para llevar a cabo algunas determinaciones.

El acceso limitado de los alumnos de licenciatura a los laboratorios de investigación y biotecnología así como un tiempo limitado.

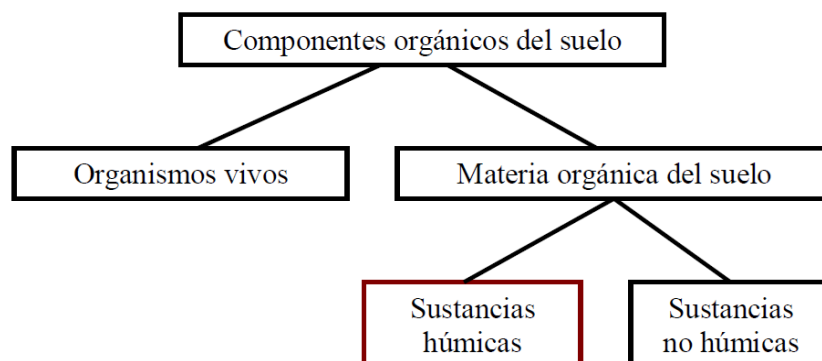
## **VII. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### **7.1 Humus, materia orgánica y sustancias húmicas.**

El suelo es un sistema complejo de muchos componentes (organismos vivos, material orgánico e inorgánico) que interactúan entre sí, y sus propiedades son el resultado de dicha interacción. La materia orgánica del suelo (MOS) es una mezcla heterogénea que incluye tejidos de origen animal y vegetal, sus productos de descomposición parcial resultantes de las transformaciones microbiológicas y químicas del proceso de humificación, material orgánico de alto peso molecular (como por ejemplo polisacáridos y proteínas) y sustancias simples (como aminoácidos, lípidos y monosacáridos).

Suele clasificarse a la materia orgánica del suelo en sustancias húmicas (SH) y sustancias no-húmicas. Estas últimas incluyen todas la sustancias clasificables

(carbohidratos, lípidos, péptidos y aminoácidos, etc.), mientras que las sustancias húmicas incluyen el resto del material orgánico. La distribución de la materia orgánica del suelo se muestra en el siguiente esquema:



**Figura 2:** Clasificación de los componentes orgánicos del suelo.

Las SH son un conjunto de sustancias coloreadas de alto peso molecular formadas por procesos bioquímicos a partir de residuos de origen animal o vegetal, bastante resistentes a la degradación microbológica o química (por lo que también se denominan materia orgánica refractaria). El término SH suele utilizarse como nombre genérico para describir al material coloreado del suelo o a las fracciones que se obtienen en base a sus características de solubilidad: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y huminas. Las SH están compuestas por aproximadamente 50 % de C, entre un 35-45% de O, 5% de H, 3% de N y S [Thurman, 1985; MacCarthy, 2001]. Los principales grupos funcionales presentes incluyen ácidos carboxílicos y OH fenólicos.

Se han empleado numerosos métodos para la caracterización de las SH. El principal problema en la caracterización de su funcionalidad es que la macromolécula debe fraccionarse en unidades más pequeñas. Estas técnicas son generalmente dificultosas y consumen mucho tiempo de análisis, y además alteran la estructura y algunas funciones de las SH, como por ejemplo la adsorción de contaminantes. Por ello, se han utilizado técnicas espectroscópicas para el estudio de su estructura y funcionalidad, las que son más simples y no destructivas [Chin y col., 1994; Hautala y col., 2000; Chen y col., 2002].

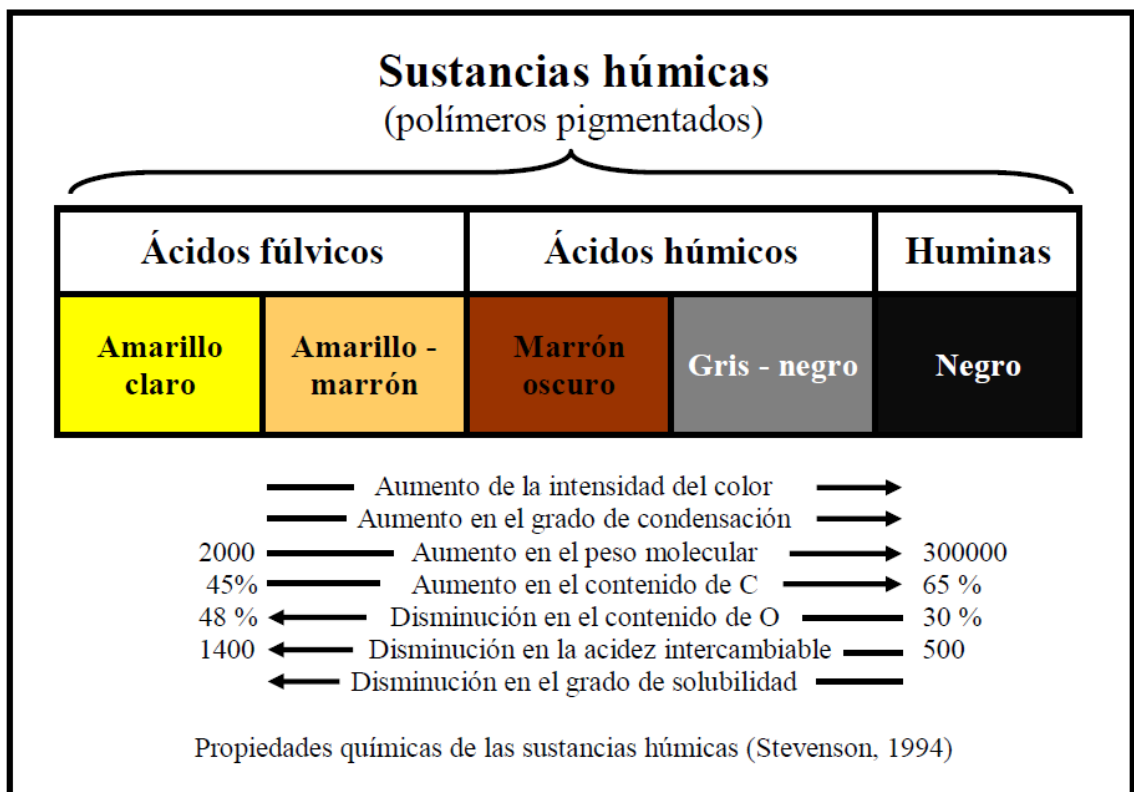
La MOS y la materia orgánica disuelta (MOD) se encuentran en equilibrio dinámico. La MOD presente en las aguas naturales varía según la ubicación, la geoquímica del lugar, la época del año, el tipo de agua, etc. El contenido de carbono orgánico disuelto (COD) en aguas subterráneas y marinas es del mismo orden, siendo los valores medios de 0.7 y 1 mg/L, respectivamente [Thurman, 1985]. Se han observado valores de COD de hasta 15 mg/L en aguas submarinas, mientras que en aguas marinas el intervalo es más acotado, generalmente de 0.3 - 2.0 mg/L. En aguas de lagos y ríos las variaciones en el COD son mucho mayores, pero generalmente las concentraciones están por debajo de los 10 mg/L [Thurman, 1985]. En los ambientes acuáticos, la masa de COD es mayor que la masa de organismos [Thomas, 1997].

La MOD de aguas naturales de la región boreal consiste principalmente de SH, llegando a valores del 90 % de la MOD, mientras que el promedio global es de cerca del 50 % [Thurman, 1985; Kronberg, 1999].

Uno de los inconvenientes en el estudio de estas sustancias es la falta de definiciones precisas en algunos términos, y su utilización como sinónimos. Por ejemplo, se ha empleado el término humus para designar a la MOS, es decir a todo el material orgánico presente en el suelo incluyendo las SH. Sin embargo, en la actualidad es utilizado para representar solamente a las SH.

### 7.1.1 Propiedades de las sustancias húmicas

Las SH son un conjunto de polímeros de alto peso molecular relacionadas entre sí, y sus diferentes propiedades pueden explicarse por las variaciones en el peso molecular, el tipo y número de grupos funcionales (carboxilo, fenol, etc.) y el grado de condensación. En la Figura 3 se muestran las relaciones que existen entre las tres fracciones que la componen. En ella puede verse que el contenido de C y O, la acidez y el grado de condensación cambian sistemáticamente con el peso molecular.



**Figura 3:** Propiedades fisicoquímicas de las SH.

**Ácidos Húmicos:** fracción de las SH que no es soluble en soluciones acuosas ácidas ( $\text{pH} < 2$ ) pero sí es soluble a valores mayores de  $\text{pH}$ . Puede extraérselas del suelo con diferentes reactivos. Son la mayor fracción extraíble de las SH del suelo. Presentan una coloración entre marrón oscuro y negro.

**Ácidos Fúlvicos:** fracción de las SH que es soluble en soluciones acuosas a cualquier valor de  $\text{pH}$ . Se las separa de los AH por acidificación, y los AF permanecen en solución. Son de color amarillo-amarronado.

**Huminas:** fracción de SH insoluble en agua a cualquier valor de  $\text{pH}$ . Son de color negro.

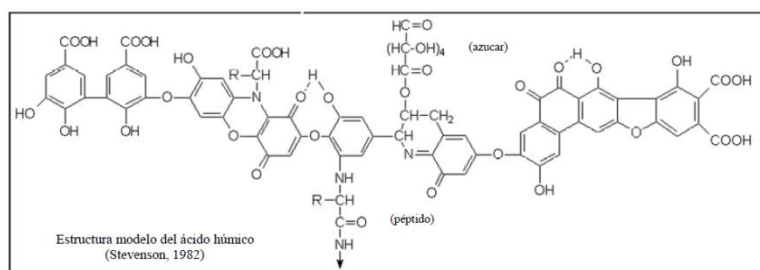
Los AF son de menor peso molecular, contienen mayor proporción de O y menor proporción de C que los AH [Thurman, 1985; Karanfil y col., 1996]. Los AF contienen además más grupos funcionales ácidos, principalmente grupos

carboxílico (COOH). La acidez total de los AF (900 - 1400 meq/100g) es considerablemente mayor que la de los AH (400 - 870 meq/100g).

Otra diferencia importante es que el oxígeno en los AF se encuentra asociado principalmente a grupos funcionales conocidos (COOH, OH, C=O), mientras que en los AH está en una alta proporción como componente estructural. Los AF son más abundantes que los AH en aguas naturales. Por ejemplo en América del Norte las proporciones de AF y AH respecto al total del COD son 54 - 68% y 13 - 29%, respectivamente [Ma y col., 2001].

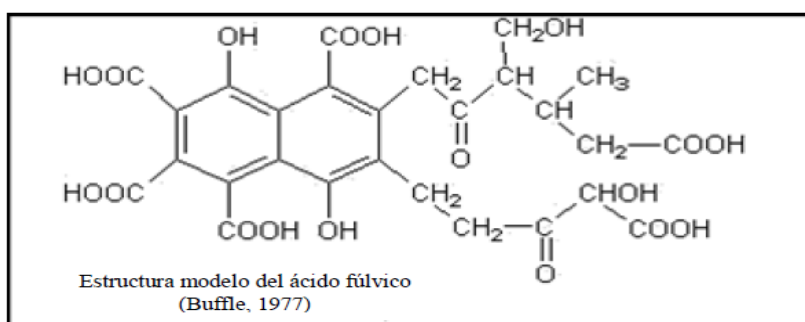
Observaciones de AH extraídos de diferentes suelos realizadas al microscopio electrónico [Drozd, 1978] muestran que éstas poseen estructura polimérica, en forma de anillos, cadenas, y clusters. El proceso de humificación es el principal responsable de la estructura espacial de las SH en la nanoescala y de su tamaño, que se encuentra en el intervalo de 60 a 500 Å. Como ya fue mencionado, las SH consisten de una mezcla heterogénea de compuestos que no pueden englobarse en una fórmula estructural sencilla.

Se postuló para los AH una estructura macromolecular aromática compleja con aminoácidos, azúcares, péptidos y compuestos alifáticos que participan en la unión entre grupos aromáticos. La estructura, que se muestra en la Figura 4, contiene grupos OH fenólicos, estructuras quinónicas, N y O como puentes y grupos COOH aromáticos.



**Figura 4:** Estructura modelo del AH.

La estructura modelo del AF (modelo de Buffle) contiene estructuras aromáticas y alifáticas, ambas muy sustituidas con grupos funcionales oxigenados, como se ve en la Figura 4.



**Figura 5:** Estructura modelo del AF.

La composición elemental de las diferentes fracciones de las SH se muestran en la Tabla 1 [Kononova, 1966].

**Tabla 1:** Composición elemental de las SH.

Sustancias	% (en base a material seco y sin cenizas)			
	C	H	O	N
Acidos Húmicos	52 - 62	3,0 - 5,5	30 - 35	3,5 - 5,0
Acidos Fúlvicos	44 - 49	3,5 - 5,0	44 - 49	2,0 - 4,0
Huminas	54 - 65	3.2 - 7.6	28 - 32	2.0 - 4.2

### 7.1.2 Estructura macromolecular de las SH.

A pesar de la heterogeneidad de las SH, se han encontrado muchas similitudes entre muestras de distintos orígenes. Por ejemplo, la composición elemental de los AH y AF de varios orígenes son similares, a pesar de que las funcionalidades puedan variar mucho entre ellas [MacCarthy, 2001]. La estructura macromolecular secundaria de las SH es muy importante en la sorción y asociación con compuestos orgánicos. Se postuló que la estructura secundaria de las SH contiene dominios pseudomiscelares del tipo de jaulas, de naturaleza hidrofóbica con alto contenido de grupos aromáticos [Wershaw, 1986; Engebretson y von Wandruszka, 1994]. Las pseudomicelas se consideran similares a las micelas verdaderas, pero más grandes y sueltas,

con un núcleo hidrofóbico y estructuras hidrofílicas en la superficie. Además, se supone que las pseudomicelas son las responsables de la asociación con los productos químicos orgánicos hidrofóbicos.

La estructura secundaria de las SH se ha demostrado que varía con las condiciones fisicoquímicas del agua en que se encuentran [Ghosh y Schnitzer, 1980; Aho y Lehto, 1984; Tsutsuki y Kuwatsuka, 1984; Engebretson y von Wandruszka, 1994; Ephraim y col., 1995]. En condiciones de baja fuerza iónica, alto pH y baja concentración de MOD, las SH son moléculas extendidas, lineales, flexibles y de alto peso molecular. Mientras que en condiciones de alta fuerza iónica, bajo pH y alta concentración de MOD, las SH son esferas globulares compactas. Además, con el aumento de fuerza iónica, el radio de los coloides disminuye [Warwick y col., 2001]. Las variaciones de tamaño y forma de las SH causadas por los cambios en las propiedades fisicoquímicas de la solución también se han visualizado espectromicroscópicamente [Myneni y col., 1999].

En condiciones alcalinas, los grupos funcionales principales (-COOH, -OH) se encuentran disociados y la repulsión entre las cargas negativas dificulta la formación de los dominios hidrofóbicos [Engebretson y col., 1996]. Cuando la solución se acidifica, se neutralizan las cargas negativas, se forman los dominios hidrofóbicos. Por lo tanto, la adsorción de productos químicos orgánicos a las SH es mayor a bajo pH [Kukkonen, 1991b; Schlautman y Morgan, 1993].

Estudios previos también han demostrado que los efectos de la fuerza iónica dependen de los iones usados para ajustarla y de las propiedades de la MOD. Un aumento en la concentración de NaCl aumenta la asociación con sustancias orgánicas, probablemente debido al efecto de la salinidad de la solución [Gauthier y col., 1986; Jota y Hassett, 1991]. Sin embargo, Schlautman y Morgan [Schlautman y Morgan, 1993] demostraron que la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos a SH disminuía con el aumento de la concentración de NaCl, en ensayos a pH fijos entre 4 y 10. Otros estudios también han demostrado la disminución de la asociación por el



incremento de la fuerza iónica [Gauthier y col., 1986; Murphy y col., 1994; Jones y Tiller, 1999].

Esta disminución se relaciona con los cambios estructurales que ocurren con el aumento de fuerza iónica, tales como la formación de esferas compactas de SH con el aumento de la concentración de iones en la solución. La formación de esferas compactas obstaculiza el acceso de compuestos orgánicos a los dominios hidrofóbicos e incluso impide la formación de estos dominios.

La adición de iones metálicos como  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  a la solución, disminuye las fuerzas repulsivas entre los grupos funcionales disociados, expandiendo los dominios hidrofóbicos y aumentando de la adsorción de compuestos orgánicos [Schlautman y Morgan, 1993; Engebretson y col., 1996]. Sin embargo, bajo condiciones ácidas ( $\text{pH} < 4$ ) el efecto de los iones metálicos es despreciable, puesto que los grupos se encuentran sin disociar.

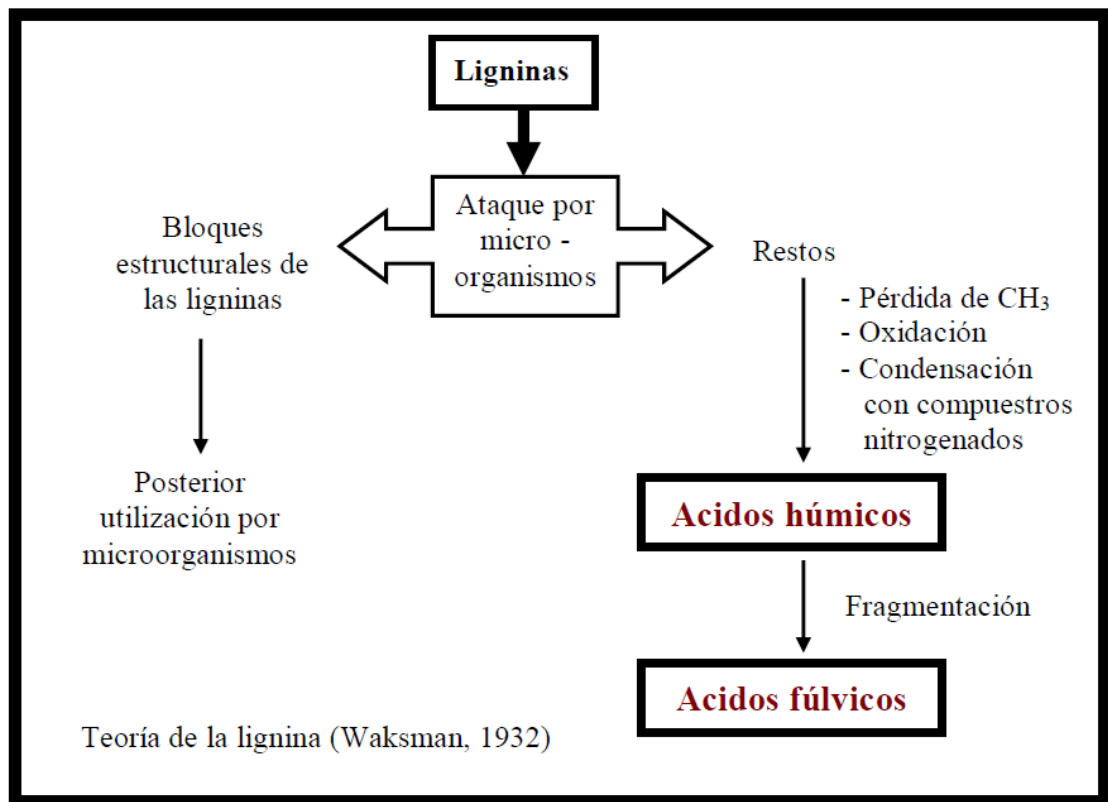
El aumento de la temperatura genera un enrollamiento intramolecular de las SH, que resulta en estructuras pseudomicelares más rígidas [Engebretson y von Wandruszka, 1994]. Se ha demostrado que para la mayoría de los compuestos orgánicos las constantes de asociación a las SH aumentan al disminuir la temperatura [ten Hulscher y Cornelissen, 1996; Lüers y ten Hulscher, 1996], sin embargo su efecto no es muy marcado [Jota y Hassett, 1991]. Los compuestos orgánicos pueden interactuar con las SH de varias maneras, incluyendo intercambio iónico, puentes de hidrógeno, transferencia de carga, unión covalente o la adsorción hidrofóbica y el reparto, dependiendo del tipo de producto químico [Senesi y Chen, 1989; Piccolo, 1994].

### 7.1.3 Formación de las sustancias húmicas.

Se postularon diferentes teorías para la formación de las SH durante la descomposición de restos de origen animal o vegetal. La teoría clásica postulada por Waksman, sostiene que las SH provienen de la modificación de ligninas. En la actualidad la mayoría de los investigadores apoya los mecanismos que involucran a las quinonas. En la naturaleza deben

considerarse los cuatro mecanismos, incluyendo la vía de condensación de azúcares y aminas, como igualmente probables para la síntesis de ácidos húmicos y fúlvicos. Las cuatro vías pueden ocurrir en cualquier tipo de suelo, pero según las condiciones ambientales prevalecerá alguna de ellas sobre el resto. En suelos poco drenados y en sedimentos húmedos predomina la vía de las ligninas, mientras que en suelos forestados es más importante la vía de los polifenoles.

*Teoría de la lignina:* por muchos años se pensó que las SH se originaban a partir de la descomposición de la lignina. De acuerdo a esta teoría, la lignina es utilizada en forma incompleta por los microorganismos del suelo, y el residuo pasa a formar parte del humus. Entre las modificaciones sufridas en la lignina se incluyen la pérdida de grupos metoxi ( $\text{OCH}_3$ ) para generar OH fenólicos, y la oxidación de cadenas alifáticas para formar grupos carboxilo ( $\text{COOH}$ ). Este material modificado sufre posteriormente otros cambios para generar primero AH y luego AF. Waksman describe esta teoría, la que se resume en la Figura 6, y cita como evidencia para corroborarla que tanto las ligninas como los AH son difícilmente degradados por la mayoría de las bacterias y los hongos, que ambos son parcialmente solubles en alcohol y piridina, precipitan en medio ácido y son solubles en medio alcalino, que ambos presentan grupos metoxi, que ambos son ácidos en medios naturales, que cuando se calientan ligninas en medio alcalino se transforman en AH metoxilados, y que los AH poseen propiedades similares a las ligninas oxidadas.



**Figura 6:** Teoría de la lignina.

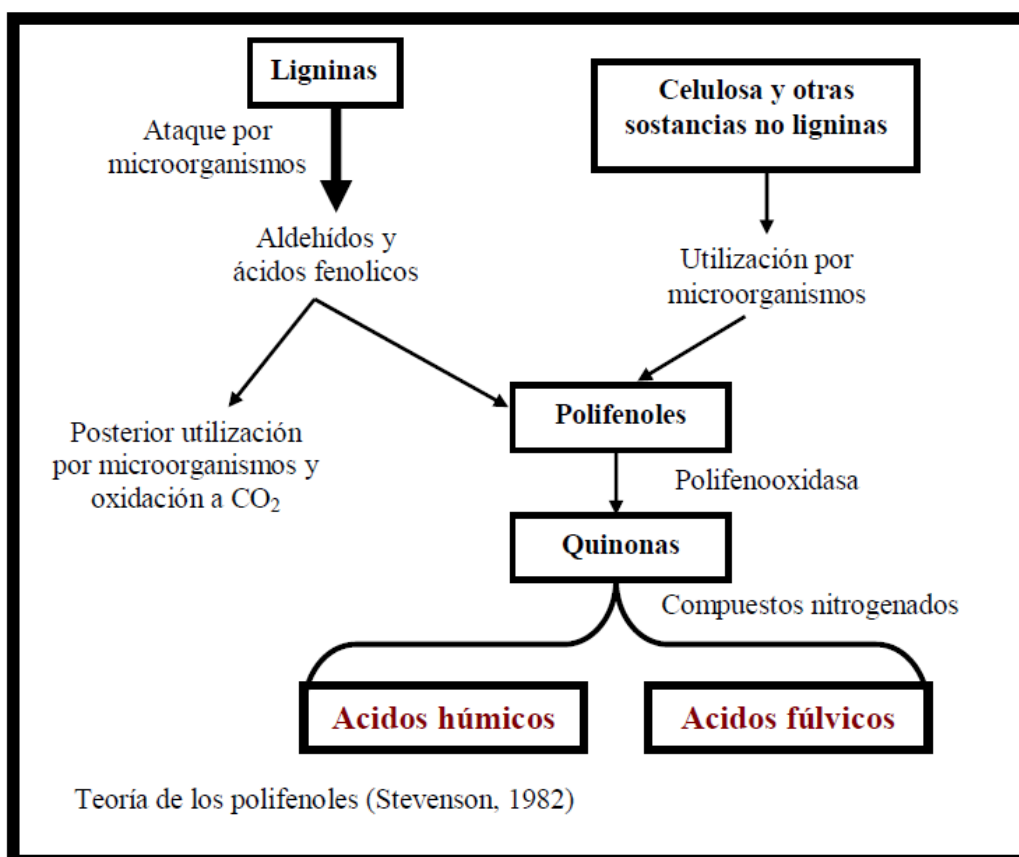
Teoría del polifenol: Esta teoría incluye dos mecanismos cuya diferencia es el origen de los polifenoles. En uno de los mecanismos, los aldehídos y ácidos fenólicos, que se generan durante la degradación de ligninas por los microorganismos del suelo, producen quinonas por reacciones enzimáticas, las que se polimerizan para formar macromoléculas del tipo de las SH.

El otro mecanismo es similar, excepto que los compuestos polifenólicos son sintetizados por microorganismos a partir de sustratos distintos de la lignina (por ejemplo celulosa). Los polifenoles son luego oxidados enzimáticamente a quinonas y posteriormente convertidas en SH.

De acuerdo a estos conceptos, las quinonas provenientes de la lignina y las sintetizadas por los microorganismos son los bloques principales a partir de los cuales se forman las SH. La formación de compuestos de color oscuro a partir de reacciones en las que participan quinonas ya fue observado en la formación de melanina.

El rol de los microorganismos en la formación de polifenoles fue enfatizado por Kononova, quien propone que las SH son formadas por mixobacterias que degradan celulosa antes que por descomposición de ligninas. Las etapas que postula Kononova (Figura 6) para la formación de las SH son:

- Primero la degradación total por los hongos del suelo de carbohidratos simples, y parcial de proteínas y celulosa de la médula radicular y el cortex de restos de plantas.
- Luego la celulosa del xilema es degradada por mixobacterias aeróbicas. Los polifenoles sintetizados por estas bacterias son oxidados posteriormente a quinonas por la enzima polifenoloxidasas, y por último las quinonas reaccionan con compuestos nitrogenados para formar SH.



**Figura 7:** Teoría de los polifenoles.

Condensación de azúcares y aminos: de acuerdo a esta teoría, los azúcares y aminoácidos generados en el metabolismo microbiano, son condensados por

una vía no enzimática para generar polímeros pardos del tipo de los formados durante la deshidratación de ciertos productos alimenticios a temperaturas moderadas. La principal objeción a esta teoría es que a temperatura ambiente las reacciones de condensación son muy lentas. Sin embargo, los cambios climáticos y la presencia de ciertos minerales pueden catalizarlas.

La reacción de condensación inicial entre grupos aldehído de los azúcares y las aminas genera glicosilaminas N-sustituidas, las que posteriormente reaccionan para dar 1-amino-desoxi-2- cetosa N-sustituidas, aldehidos y cetonas de 3 carbonos (acetol, diacetilo, entre otros ), hidroximetil furfurales y enediones o reductonas. Todos estos compuestos son muy reactivos y polimerizan rápidamente en presencia de aminas para generar productos pardos.

#### 7.1.4 Funciones de la materia orgánica.

La materia orgánica contribuye al desarrollo de las plantas por sus efectos en las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo. Tiene funciones:

**Nutricionales:** Es una fuente de N, P y S para el desarrollo de la planta, a través de su mineralización por los microorganismos del suelo. Además, afecta el suministro de nutrientes de otras fuentes, por ejemplo, la MOS es una fuente de energía para las bacterias fijadoras de N).

**Biológicas:** La MOS es una fuente de carbono y energía para los microorganismos y animales.

El número de bacterias, hongos y actinomicetes está fuertemente relacionado con el contenido de humus del suelo. Por otro lado, las cantidades de lombrices y otros animales están relacionadas con la cantidad de restos vegetales presentes en el suelo. Algunas sustancias orgánicas del suelo tienen efectos fisiológicos directos en el crecimiento vegetal. Por ejemplo, algunos polifenoles poseen propiedades fitotóxicas. Mientras que otros compuestos, como las auxinas promueven el desarrollo de plantas. Algunos compuestos biológicamente activos, como los antibióticos y ciertos ácidos polifenólicos,

promueven la habilidad de algunas plantas de resistir el ataque de microorganismos fitopatógenos. Por otro lado, su incidencia está influenciada por la MOS.

Físicas y físico-químicas: Promueve la estructura del suelo, mejorando su aireación, la retención de agua y su capacidad buffer y de intercambio de iones. La adición de residuos orgánicos fácilmente degradables permite la síntesis de compuestos orgánicos complejos a los que se unen partículas del suelo formando agregados, los que ayudan a mantener la porosidad y la granulosidad del suelo. Esto facilita la percolación del agua y el suministro continuo de oxígeno necesario para el desarrollo de las plantas. Además, las SH aumentan la resistencia del suelo a la erosión. Del total de la capacidad de intercambio catiónico, entre el 20 y el 70 % corresponde a las SH coloidales. La MOD, y especialmente las SH, contribuyen significativamente a la acidez de las aguas naturales. Los ácidos orgánicos de la MOD son los principales responsables del bajo pH de los lagos finlandeses, mientras que en Norteamérica la causa es la lluvia ácida y las actividades antropogénicas [Kortelainen, 1999]. La acidez total de las fracciones de humus aisladas de suelo se encuentra en el intervalo de 300 a 1400 meq/100 g. Las SH exhiben una amplia capacidad buffer, en un amplio intervalo de pH.

Rol Ecológico. La MOD atenúa la luz visible y ultravioleta (UV) en aguas naturales [Jones y Arvola, 1984; Huovinen y col., 2000]. La absorción de la luz por SH aumenta a medida que disminuye la longitud de onda [Scully y Lean, 1994], y es más importante en la región UV de alta energía donde sus efectos son más peligrosos. La atenuación de la luz disminuye el desarrollo de organismos autótrofos. Además, durante los procesos fotoquímicos de degradación de la MOD se generan especies reactivas dañinas [Frimmel, 1994]. La degradación fotoquímica de la MOD consume oxígeno, y por lo tanto la luz solar disminuye la oxigenación de las aguas naturales con alto contenido de MOD [Lindell y Rai, 1994]. Sin embargo, la mayor parte de la energía de la luz solar es transformada en calor [Münster y col., 1999]. Como la luz puede penetrar sólo las capas superficiales de los lagos de aguas con alto contenido de MOD, se calienta la capa superficial y se genera una estratificación térmica

del agua. Esto disminuye el transporte de oxígeno hacia las capas más profundas, generando una deficiencia de oxígeno cerca del fondo [Eloranta, 1999].

Las bacterias pueden utilizar algunas fracciones de la MOD como fuente de energía [Thomas, 1997], las que se denominan en general materia orgánica (o carbono orgánico) asimilable. Mientras que el color de las aguas superficiales está relacionado con las fracciones de la MOD de mayor peso molecular (>10000 Daltons), la materia orgánica asimilable se relaciona con la de menor tamaño (<1000 Daltons) (Hem y Efraimsen, 2001).

La MOD no es fácilmente removible del agua, y durante el proceso de desinfección y potabilización del agua se generan compuestos tóxicos clorados [Kronberg y Christman, 1989; Matsuda y col., 1992]. Además, durante esta desinfección, la MOD se rompe en unidades más pequeñas, las que son mejores fuentes de energía para los microorganismos [Miettinen y col., 1996]. Sin embargo, en las regiones boreales donde el contenido de MOD del agua potable es mayor, el desarrollo de los microorganismos está limitado por la baja concentración de nutrientes inorgánicos (Miettinen y col., 1996).

La asociación con la MOD afecta la distribución medioambiental de distintos contaminantes. Distintos procesos como el transporte, la solubilidad, la degradación, la volatilización y la biodisponibilidad de compuestos orgánicos hidrofóbicos, están controlados por la presencia de MOD (Piccolo, 1994).

## 7.2 Fotosensibilización y estados excitados. Importancia de estos procesos en aguas naturales.

El estado energético fundamental de cualquier molécula corresponde a su configuración o distribución electrónica de menor energía. Los estados electrónicamente excitados de las moléculas se forman cuando éstas absorben energía, normalmente en forma de luz. En ellos, las moléculas tienen configuraciones electrónicas diferentes y más energéticas que la del estado fundamental. [Turro, 1991; Braun y col., 1991]. Los estados excitados presentan configuraciones electrónicas que tienen una duración limitada, por lo

que tienden a regresar al estado fundamental pasado un corto lapso de tiempo. Este periodo puede tener una duración comprendida entre los milisegundos ( $10^{-3}$  s) y los picosegundos ( $10^{-12}$  s), y está caracterizado por el tiempo de vida ( $\tau$ ), que es el tiempo requerido para que el número de moléculas excitadas caiga a una fracción ( $1/e$ ) de su valor original. El tiempo de vida es característico de cada estado excitado y del medio que circunda a las moléculas.

Una molécula presenta un estado energético de carácter singulete cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, es decir, cuando tienen números cuánticos de espín opuestos o antiparalelos. Por otro lado, una molécula presenta un estado energético de carácter triplete cuando sus dos electrones más externos se encuentran desapareados o paralelos, esto es, cuando tienen números cuánticos de espín iguales. Típicamente, el estado fundamental de la mayoría de las moléculas orgánicas suele tener carácter singulete ( $S_0$ ), mientras que los estados excitados de cualquier molécula pueden tener carácter singulete ( $S_1$ ) o triplete ( $T_1$ ). Un estado excitado singulete es de mayor energía que su correspondiente estado excitado triplete debido a la energía de apareamiento electrónico necesaria para que los dos electrones más externos tengan espines antiparalelos.

Normalmente, toda molécula que absorbe un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados. Sin embargo, las reglas de la mecánica cuántica establecen que, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. En estos casos, para poblar el estado excitado es necesario acudir al proceso de transferencia de energía.

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de una molécula, llamada fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante, obteniéndose un estado excitado de la misma. La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies



químicas existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía al medio circundante. El uso de la fotosensibilización para la producción de especies reactivas mediante energía solar permite el desarrollo de nuevas tecnologías fotoquímicas limpias y basadas en energías renovables, aplicables a la desinfección de aguas.

Los procesos fotoquímicos que ocurren en aguas superficiales inducidos por la luz solar afectan la química redox de estas aguas (Zerp, 1980), y la de los contaminantes que se encuentran disueltos en ellas. Las SH constituyen casi la mitad del COD en aguas naturales y son las sustancias que más absorben la luz solar en las aguas naturales. A partir del proceso de absorción de luz UV-visible se generan tripletes de las SH (Zerp y col, 1981; Zerp y col, 1985), los que interaccionan con especies presentes en el agua formando intermediarios reactivos como por ejemplo:

- Oxígeno singlete ( $O_2(^1\Delta g)$ ) [Zerp y col, 1981; Wolff y col., 1981]
- Radicales alquilperóxido ( $RO_2\cdot$ ) [Mill y col., 1980; Drapper y Crosby, 1984]
- Radicales hidroxilo (OH) [Mill y col., 1980; Drapper y Crosby, 1984; Haag y Hoigne, 1985]
- Radicales anión superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) [Cooper y Zika, 1983; Drapper y Crosby, 1983]

En aguas naturales, en presencia de iones Fe(III),  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $HCO_3^-$ , se forman también otras especies reactivas como por ejemplo los radicales  $HCO_3^{\cdot-}$ ,  $Cl_2^{\cdot-}$ , y  $Br_2^{\cdot-}$ . Además, datos experimentales indican que las SH fotoionizan y liberan los electrones que posteriormente se hidratan (Fisher y col, 1985; Zerp y col, 1987; Zaifiriou y col, 1984).

## 7.2 BIFENILOS POLICLORADOS (BPC's)

Los BPC's son un subconjunto de compuestos químicos orgánicos sintéticos conocidos como hidrocarburos aromáticos halogenados (organoclorados) *Lopera. (2006)*. Estos compuestos aromáticos están formados de manera tal, que los átomos de hidrógeno de la molécula de bifenilo (dos anillos de benceno unidos por una única unión carbono-carbono) pueden ser sustituidos por hasta 10 átomos de cloro *Ruíz, (2005)*.

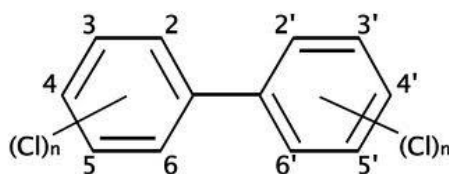


Figura 8. Estructura química de los BPC's

En teoría existen 209 análogos, aunque en realidad han encontrado unos 130 análogos en las formulaciones químicas comerciales *Holoubek, (2000)*. Es característico que de cuatro a seis de los 10 posibles sitios de sustitución estén ocupados por un átomo de cloro. Los análogos de BPC's con mayor contenido de cloro son prácticamente insolubles en agua y sumamente resistentes a la degradación. Por otro lado, los BPC's tienen 12 análogos a los que la Organización Mundial de la Salud ha asignado factores de equivalencia de toxicidad, debido a que exhiben una toxicidad parecida a la dioxina *Ruíz, (2005)*.

Los BPC's elaborados comercialmente tienen nombres diferentes, ejemplo, Aroclor, Clophen, etc., y cada uno de los comerciantes tiene su propia forma de nombrarlos. Para Aroclor, se utiliza un código de cuatro dígitos: los primeros dos representan al bifenilo (12), y los últimos dos indican el porcentaje en peso del contenido de cloro de la mezcla; por ejemplo, el Aroclor 1260 es una mezcla de BPC's con un 60% de cloro *Ruíz, (2005)*.

Físicamente, los BPC's presentan desde aspecto aceitoso hasta resinas duras y transparentes o cristales blancos, dependiendo del grado de cloración de la molécula.

Los BPC's son compuestos persistentes, tóxicos y bioacumulativos *Vasilyeva,(2007)*. Generalmente, son subproductos que se generan durante

una combustión incompleta, conteniéndose así en residuos como la basura, lodos de depuración, etc. Michel, (2001). Los BPC's fueron usados en el pasado y ahora contaminan varias zonas industriales y naturales Vasilyeva, (2007).

Estos compuestos son muy estables, por lo que no son modificados químicamente por la acción de ácidos ni bases fuertes. En la atmósfera, pueden ser atacados por radicales hidroxilo dando lugar a compuestos de degradación, y si son irradiados con UV de la longitud de onda adecuada pueden perder sus cloros, aumentando su velocidad de degradación Holoubek, (2000).

Los BPC's pertenecen a la familia de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (*PAH's*), estos son contaminantes que causan un gran daño a la salud humana y al medio ambiente; son catalogados como "hidrocarburos recalcitrantes", y debido a su alto peso molecular son difíciles de remediar. Los BPC's también pertenecen al grupo de compuestos llamados contaminantes orgánicos persistentes (*COP's*) (Rajiv, 2010).

Estos hidrocarburos son usados como fluidos dieléctricos debido a sus propiedades físico-químicas, gracias a esto, el sector eléctrico es uno de los principales contaminantes, pues muchos equipos como condensadores y transformadores fueron diseñados y fabricados para trabajar utilizando fluidos dieléctricos de alta concentración de BPC's (Lopera, 2006).

El consumo de los Bifenilos policlorados en México se inicia prácticamente desde la década de 1940 con la importación de grandes cantidades de equipo eléctrico conteniendo estos compuestos, principalmente transformadores y capacitores entre otros. La mayor parte de los BPC's introducidos al país fueron producidos en dos plantas de los EE.UU., aunque también se importaron menores cantidades de Europa y Japón en la década de 1980, cuando su importación todavía era permitida (Cortinas, 2003).

Sectores que pueden verse afectados por la contaminación de BPC's debido a su uso son las industrias química, de plásticos, refinería de petróleo y todas aquellas que utilicen equipos de transferencia de calor.

La interacción de este contaminante con el medio ambiente es muy importante ya que el carácter más volátil de los PBC's permite su paso desde el suelo a la atmósfera, donde pueden volver al suelo o a la hidrósfera, o pasar a formar

parte de la cadena alimenticia por inhalación. Su estabilidad permite que se difundan grandes distancias antes de ser asimilados o degradados (Holoubek, 2000).

## **VIII.-PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES REALIZADAS**

### **8.1.- Extracción de lixiviado**

En este experimento se trabajó con dos lixiviados tomados de dos lugares distintos, el primero del Rancho Luanda, ubicado en la ciudad de Ocozocuahtla carretera Ocozuocuahtla-Villaflores (comercial) y otro de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez carretera panamericana Km 1080 colonia Terán (Tec).

Los lixiviados Tec, de compost se obtienen de la adición de peat moss excreta de conejo con la adición de agua compost aeróbico maduro, tomando en cuenta la maduración del compostaje la temperatura, humedad, acidez-alcalinidad (pH), aireación, relación C:N, capacidad de intercambio catiónico (CIC), población microbiana y presencia de microorganismos patógenos. En el módulo la lombriz producirá el líquido después que allá consumido el sustrato el cual quedará entre el Humus, pero a medida que se riega para mantener la humedad ideal para las lombrices se drena el nutriente. La cama donde están las lombrices debe de estar en desnivel para k estos líquidos sean drenados junto con, microorganismos, enzimas, aminoácidos, ácidos humicos, etc. de donde resulta un líquido oscuro e inodoro, que posee nutrientes solubles y microorganismos benéficos. (Portaet al. 1994, Romero 2000).

## 8.2.-Determinación de pH (NMX-AA-008-SCFI-2011)

Los reactivos utilizados en esta determinación deben ser grado analítico y el agua utilizada en la preparación de las soluciones debe ser destilada o desionizada.

Calibrar el medidor de pH con las soluciones reguladores pH 4.00 y 7.00 o 7.00 y 10.00 enjuagando con agua destilada los electrodos antes de iniciar las lecturas de las muestras. Agite nuevamente la suspensión e introduzca el electrodo en la suspensión AH. Registre el pH al momento en que la lectura se haya estabilizado.

## 8.3.- Potencial redox (mV)

Calibrar el medidor potenciómetro con las soluciones reguladores pH 4.00 y 7.00 o 7.00 y 10.00 enjuagando con agua destilada los electrodos antes de iniciar las lecturas de las muestras. Agite nuevamente la suspensión e introduzca el electrodo en la suspensión AH. Registre el potencial redox (Mv) al momento en que la lectura se haya estabilizado.

## 8.4.-Determinación de humedad (NMX-F-428-1982).

Encender la termobalanza para que se estabilice 10 minutos antes, una vez transcurrido este tiempo abrir la Termobalanza, Soltar el sujetador del plato para muestra, revisándolo para asegurarse de que el plato corre libremente sobre su soporte finamente punteado, y que esté limpio y seco, ajustar al 0 y 100 %, agregar 5 g de la muestra HA pesada en la misma balanza y distribuirla cuidadosamente y uniformemente en el platillo, con la fuente de potencia debidamente ajustada, bajar la tapa de la balanza. La muestra comenzará a perder humedad y la manecilla se moverá hacia arriba, después de pasado un tiempo de 10 a 20 minutos, deberá tomarse la lectura, y si ésta permanece estable durante 2 minutos se registrará como porcentaje total de humedad. Cabe señalar que las muestras se asieron por triplicado.

#### 8.5.- Determinación de cenizas (AOAC.1990.942.05).

El método aquí presente es empleado para la determinación de cenizas en las muestras expuestas a calcinación; considerando a estas, como el contenido de minerales totales o material inorgánico en la muestra. (Ver anexo)

En un crisol de porcelana previamente llevado a peso constante, se llevó de 2 a 5g. de muestra seca, para posteriormente calcinarlo mediante una mufla con una temperatura entre 550°C a 600°C. Durante 12 h. Se dejó enfriar y se continuó con el desecado para posteriormente pesar se izó por triplicado cada una de las muestras.

#### 8.6.- Alcalinidad total (NMX-AA-036-SCFI-2001)

Preparar la muestra, ya que el lixiviado en un líquido muy oscuro se hizo una solución 1:100 para poder observar el cambio de color.

Transferir 100 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL., adicionar 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína, titular con la disolución valorada de ácido sulfúrico (0,02 N) hasta el vire de la fenolftaleína (de rosa a incoloro), registrar los mililitros gastados (alcalinidad a la fenolftaleína). Adicionar 2 gotas de la disolución indicadora de naranja de metilo, continuar con la titulación hasta alcanzar el vire del naranja de metilo. (de canela a amarillo), alcalinidad total, registrar los volúmenes para ambos puntos finales, calcular la alcalinidad, tomando en cuenta el vire de los indicadores.

#### 8.7.- Determinación Sulfatos $SO_4^{2-}$ (PROY-NMX-AA-074-SCFI-2010).

Preparación de la curva de calibración de la solución estándar de  $SO_4^{2-}$  de 1 Cmol (-) L-1, se tomarán alícuotas que serán llevadas a un volumen de 100 ml en matraces aforados con agua destilada, como se indica en la tabla siguiente:

<b>me L<sup>-1</sup> <math>SO_4^{2-}</math></b>	<b>Solución estándar de 1 me, agregar (ml)</b>
<b>0.0</b>	<b>0</b>
<b>0.1</b>	<b>10</b>

<b>0.2</b>	<b>20</b>
<b>0.3</b>	<b>30</b>
<b>0.4</b>	<b>40</b>
<b>0.5</b>	<b>50</b>

Afore a 100 ml (con agua destilada)

En un matraz volumétrico de 100 ml, agregar una alícuota de 10 ml del extracto con una pipeta volumétrica y afore a 100 ml con agua destilada. Vacíelo a un matraz Erlenmeyer de 125 ml y adicione 5 ml de solución acondicionadora y aproximadamente 0.2 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Agite en un agitador electromagnético durante 60 segundos. Lea inmediatamente en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 340nm. Previamente lea la curva de calibración agregando el contenido de los matraces de 100 ml a matraces Erlenmeyer de 125 ml y adicione 5 ml de solución acondicionadora y aproximadamente 0.2 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Agite y lea en el espectrofotómetro como se indicó para las muestras. Si la lectura de las muestras se sale del rango de la curva de calibración haga una dilución.

#### 8.8.- Acidez total (*Schnitzer et al, 1965*)

Se pesa alrededor de 10 mL de polímero (ácido húmico y ácido fúlvico), se agregan 20 mL de hidróxido de bario 0,2 N. esta suspensión se agita durante 24 horas tapada, se filtra y se procede a titular potenciométricamente con ácido clorhídrico 0,01 N hasta pH 8,4.

#### 8.9.-Acidez carboxílica (*Schnitzer et al, 1965*)

Se pesó alrededor de 10 mL de polímero (ácido húmico y ácido fúlvico), se agregó 10 mL de acetato de calcio 1 N y se agito durante 24 horas tapada, se filtró y se procedió a titular potenciométricamente con hidróxido de sodio 0,01 N, el ácido acético formado, hasta pH 9,8.

#### 8.10.- OH fenólicos (Schnitzer *et al*, 1965)

Los grupos OH fenólicos se determinaron por diferencia de acidez total y carboxílica.

#### 8.11.- Espectros infrarrojo IR (interacción de lixiviados con Decaclorobifenilo)

Se leyeron los espectros en IR lixiviado Tec, comercial, lixiviado Tec con BPCs 1000 ppm., comercial BPCs 1000 ppm. Y BPCs.

Primeramente se centrifugó 150 mL de cada una de las muestras del lixiviado a 4000 rpm por 15 minutos, trascurrido este tiempo se sacaron las muestras se tira el sobrenadante posteriormente los residuos que quedaron en el fondo de los tubos se pusieron a secar en la estufa a 40 °C por 12 horas. Estando secas las muestras se leyó los espectros infrarrojos (Nicolet 5SXCFT-IR Spectrometer), del lixiviados comerciales y Tec.

Para los lixiviados contaminados con BPCs se tomó 1 mL de cada uno de ellos y se contaminó con 1 mL BPCs esta solución se puso en un tubo los cuales posteriormente se pusieron en el bortex durante 5 minutos para que se homogenizara las muestra, finalmente se leyó en IR.

Para la solución de BPCs se preparó a 1000 ppm en pentano y se leyó directamente en el espectro IR.

#### 8.12.- Absorbancia UV

Se preparó cada uno de los lixiviados con BPCs una solución 1:20 mL, se leyó en el espectrofotómetro se hizo un barrido para encontrar la máxima de absorbancia de cada uno de los lixiviados. Los BPCs 1000 ppm en pentano se hizo de igual forma para encontrar su máxima absorbancia



## IX. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos en relación a las determinaciones que se le hizo a los lixiviados (Tec y Comercial).

### 9.1.- Composición química de los lixiviados

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos que corresponden a las propiedades físicas y químicas de los lixiviados (Tec, Comercial).

Tabla 2. Composición química de los lixiviados

Lixiviado	pH	Potencial redox (mv)	Humedad (%)	Cenizas (%)	Alcalinidad total Mg /L
Tec	8.40 ± 0	-107.96±0.28	99.25±0	34.68±1.57	8±0.1
Comercial	9.05±0.01	-65.6± 0	97.90±0.73	23.09±1.39	7.33±0.1527

Lixiviados	Sulfatos $SO_4^{2-}$ ppm	Acidez total mol/g	Acidez carboxílica mol/g	OH fenólicos mol/g
Tec	3182.40±0.0106	0.01523±0.00057	0.0005±0	0.01009±0.00832
Comercial	1154.62±0.0086	0.01549± 0.00019	0.00083±0.00028	0.01431±0.00041

De esta manera podemos observar que en la tabla posterior se observa por ejemplo que el pH disminuye un grado, en comparación de nuestra muestra experimental (Tec) y nuestro control (comercial) Se observó con el potencial redox una disminución de oxígeno disuelto, por lo que desde ese punto de vista el lixiviado comercial es mucho mejor al lixiviado Tec.

La humedad fue prácticamente la misma en las dos muestras, mientras que el contenido de sales se observó un aumento en el lixiviado tec alrededor del 40%. La alcalinidad total fue ligeramente menor la del lixiviado comercial.

El contenido de sulfatos en el lixiviado Tec es marcadamente mayor que en el Comercial, aproximadamente en un 300% probablemente por los procesos de tratamiento que se le realizaron al comercial.

Los datos más importantes en comparación con otros artículos expuestos por diferentes autores y en donde marcan la pauta para decir la calidad de los ácidos húmicos para cualquiera de sus usos recaen en la acidez carboxílica y total de una muestra aleatoria y en la cantidad de OH fenólicos en la misma.

Como podemos observar la acidez total entre una y otra muestra es prácticamente la misma es decir son estadísticamente compatibles, mientras que la acidez carboxílica se vio afectada probablemente por la presencia de bacterias las cuales pueden degradarlas y la diferencia de ambas fue al igual que en la acidez total, la misma entre las dos (Tec y Comercial).

El contenido de OH fenólico entre las dos muestras fue también similar, con respecto a las desviaciones estándares en donde en algún punto estas son compatibles y se encuentran en el mismo rango de las dos, siendo ligeramente mayor el rango del lixiviado Tec.

En los artículos reportados por Sola *et al* (1988), Paz *et al* (2008) y Ramírez *et al* (2011) se observan datos obtenidos por ácidos húmicos de distintas procedencias y diferentes formas de tratamientos que se les realizaron para medir cada uno de los parámetros mencionados en los datos expuestos para los lixiviados Tec y Comercial, pero fue prácticamente imposible de comprar debido a las cantidades tan adversas que se obtienen entre unos y otros.

## 9.2.- Espectros infrarrojo IR (interacción de lixiviados con BPCs)

En la figura 8 se exponen los espectros de lixiviados (Tec y Comercial) obtenidos de dos distintos lugares y la interacción de los BPCs con los lixiviados.

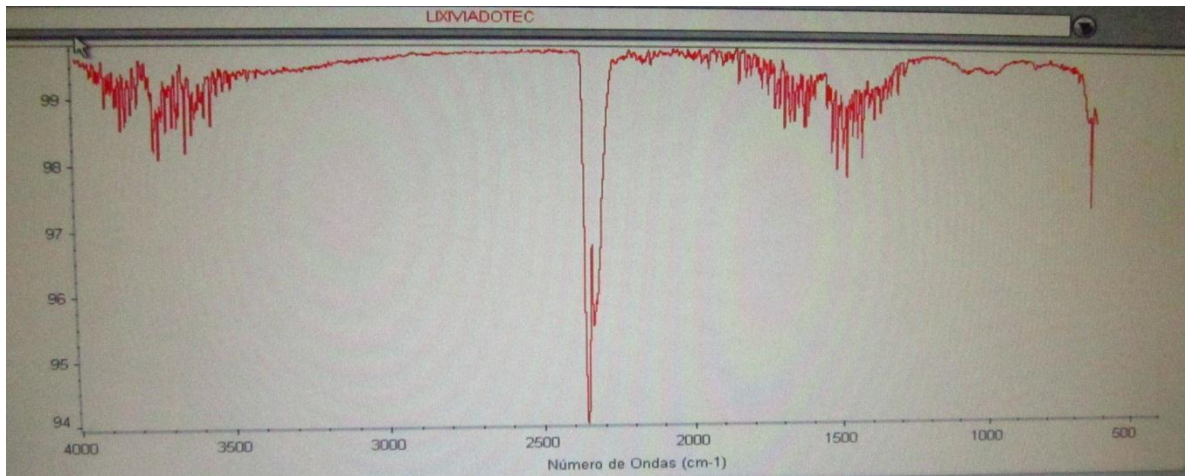


Figura 9: Espectro IR del Lixiviado Tec

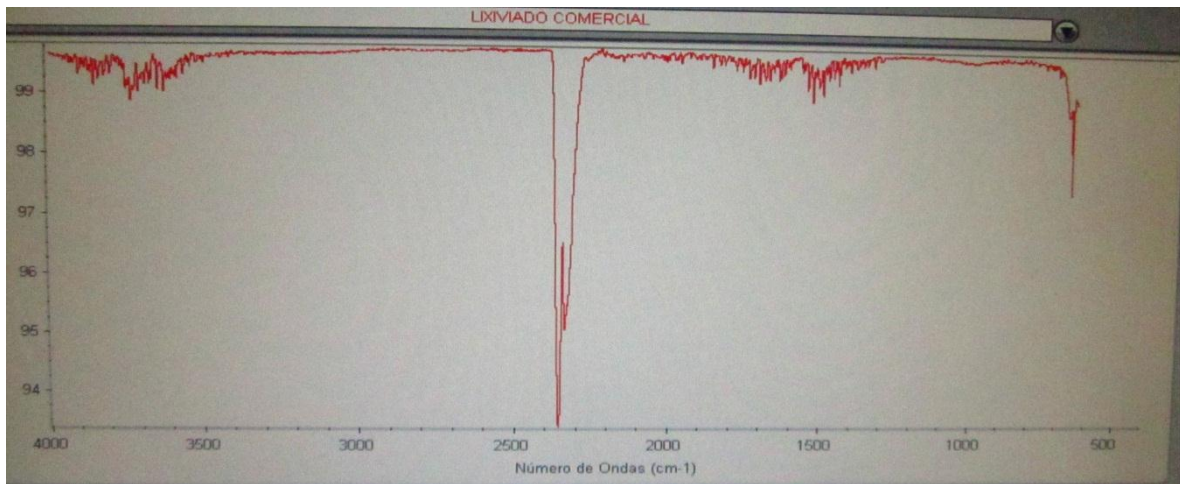


Figura 10: Espectro IR del Lixiviado Comercial

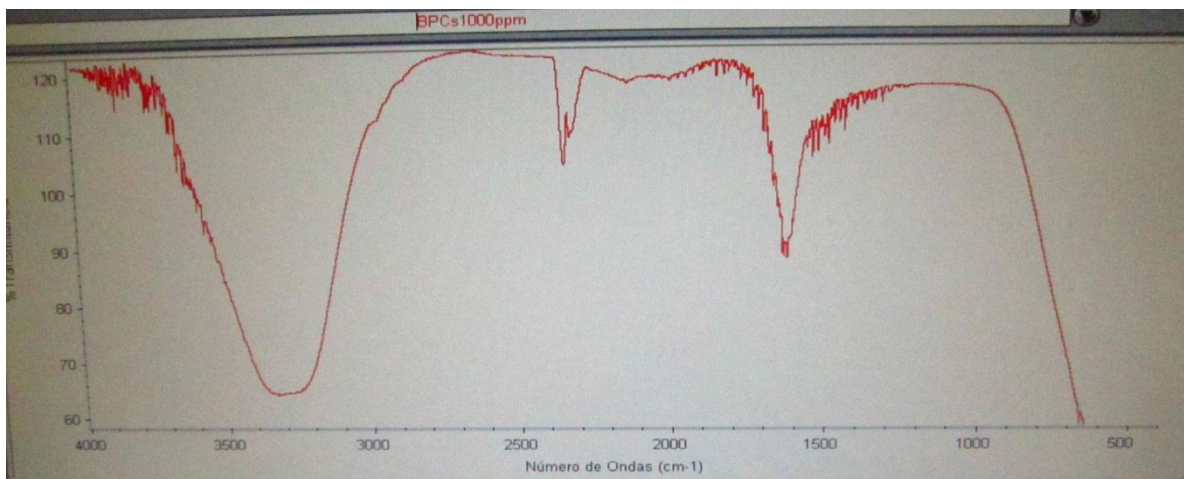


Figura 11: Espectro IR del Lixiviado BPCs

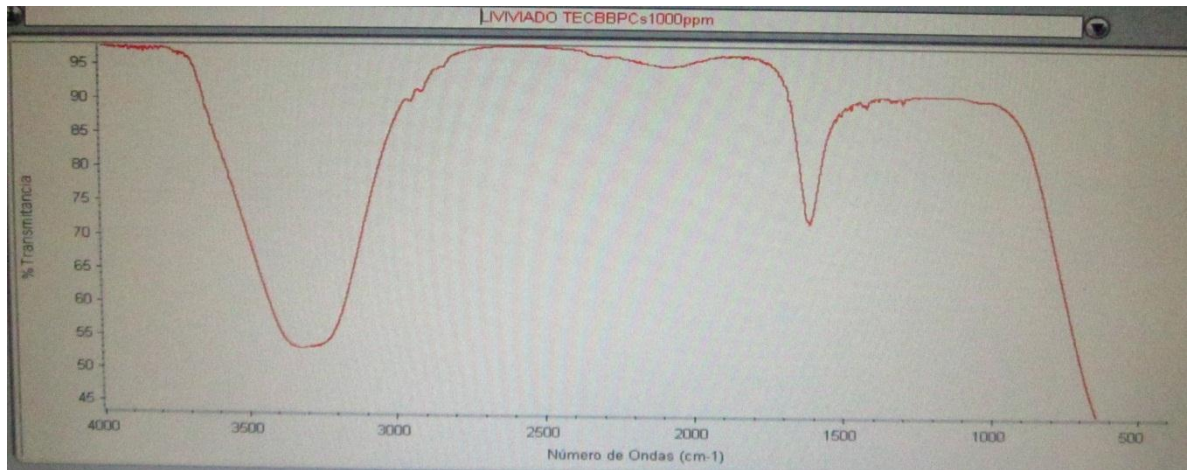


Figura 12: Espectro IR del Lixiviado Tec con contaminante (BPCs 1000ppm)

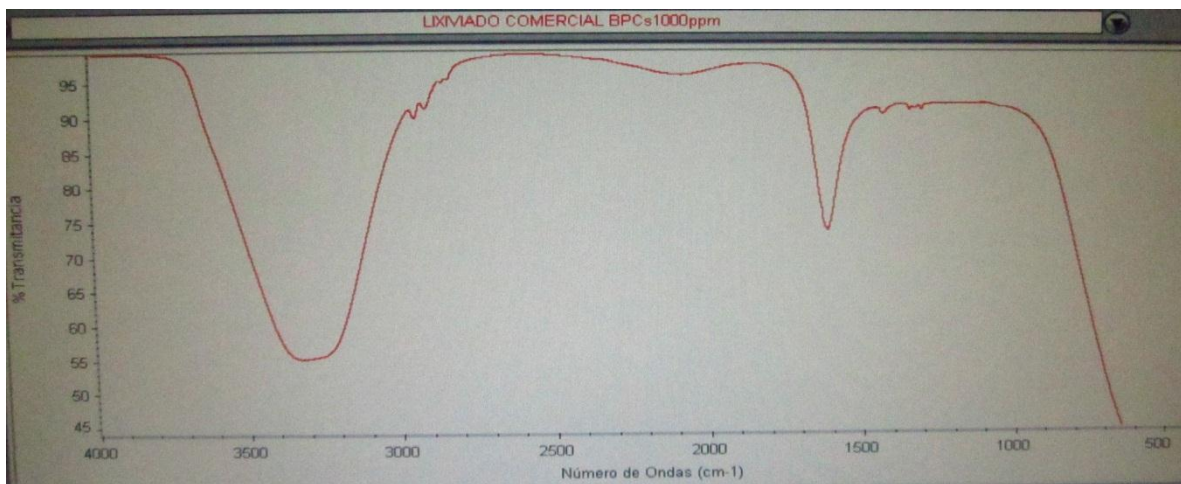


Figura 13: Espectro IR del Lixiviado Comercial con contaminante (BPCs 1000ppm)

En la figura 9 se observa mayor frecuencia en las longitudes de onda de 1000-1500, 2000-2500 y 3500-4000  $\text{cm}^{-1}$  lo que significa que puede representar la presencia de grupos funcionales como

Tabla 3 grupos funcionales identificados IR

Enlace	Frecuencia/cm	Intensidad
Csp <sup>3</sup> -Cl	1200-1100	Medio
Csp <sup>3</sup> -O	1100-1200	Medio
Csp <sup>3</sup> -Csp <sup>3</sup>	1450-1485	Medio
Csp <sup>2</sup> - Csp <sup>2</sup> ac. carboxílico	1600-1450	Medio

Csp $\equiv$ Csp	2260-2000	Fuerte
Csp-N	2260-2220	Fuerte
O-H Ac. carboxílico	3000-2500	Fuerte
Csp-H	3500-3300	Débil
O-H Alcohol	3650-3200	Fuerte

Nota: la figura 10 es similar que la figura 9

En la figura 11 se muestra el espectro IR del Lixiviado BPCs en donde se muestra mayor frecuencia en las longitudes de onda 500-1000, 1500-2000, 2000-2500 y 3000-3500 cm<sup>-1</sup> en donde se observan grupos funcionales como:

Tabla 4 grupos funcionales identificados IR

Enlace	Frecuencia/cm	Intensidad
Csp <sup>3</sup> -Cl	600	Fuerte
Csp <sup>2</sup> - Csp <sup>2</sup> Aromático	1600-1450	Medio
Csp <sup>3</sup> -H	2800-3000	Débil
Csp <sup>2</sup> -H	3000-3300	Fuerte

Nota: Figura 12,13 son similares a la 11

De esta manera podemos observar que en la solución contaminada no se logra una interacción IR entre moléculas del contaminante con ninguno de los dos lixiviados, observando únicamente grupos funcionales de los BPCs.

### 9.3.- Espectros UV Lixiviado Tec, Comercial y BPCs

Los espectros UV que a continuación se muestran son de los Lixiviados Tec, Comercial y BPCs. Se puede observar la longitud máxima de absorción.

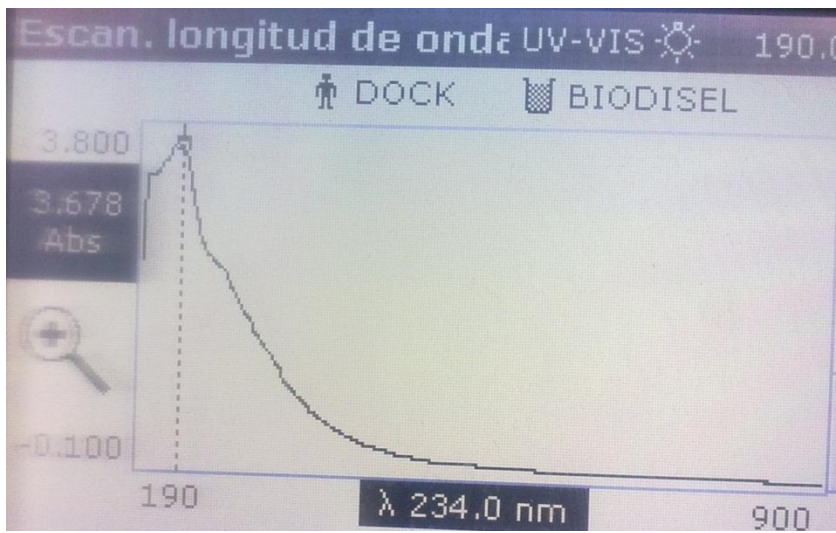


Figura 14: Espectro ultravioleta UV Lixiviado Tec

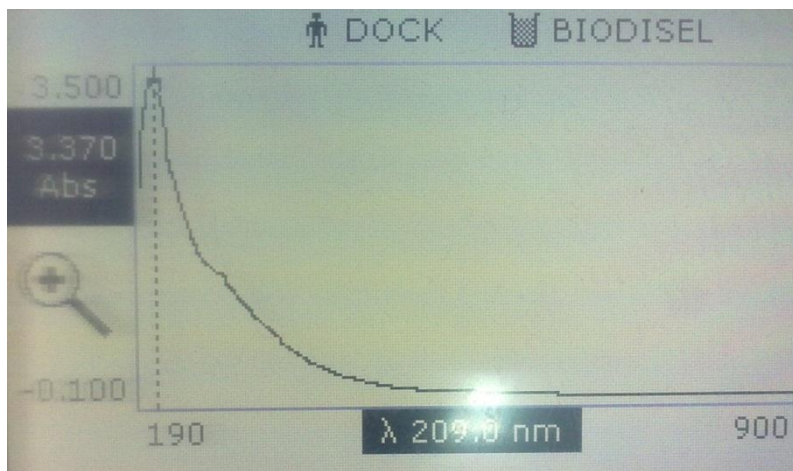


Figura 15: Espectro UV Lixiviado Comercial

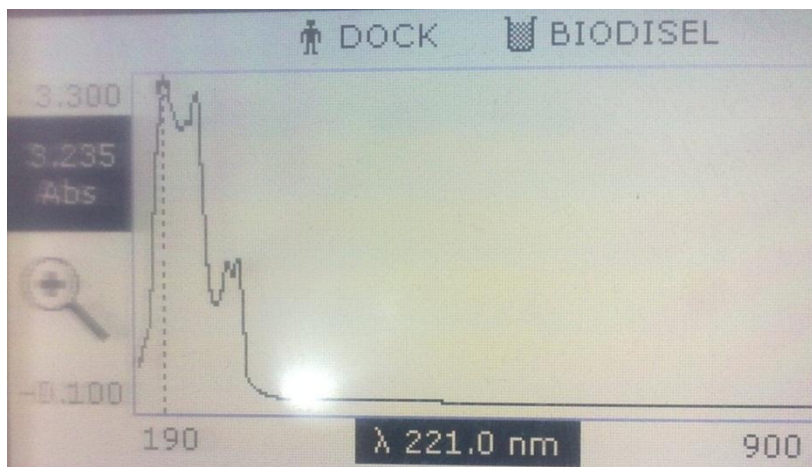


Figura 16: Espectro ultravioleta UV Lixiviado Tec con BPC's

Con respecto a la longitud de onda obtenida UV visible se observa que la longitud máxima absorción para cada uno de las diferentes muestras es relativamente diferente como se muestran en la tabla 5.

Tabla 5 Longitudes máximas a partir de UV.

<b>Lixiviado</b>	<b><math>\lambda</math> máxima UV</b>
<b>Tec</b>	<b>234 nm</b>
<b>Comercial</b>	<b>209 nm</b>
<b>BPC's</b>	<b>300nm, 257 nm y 221 nm</b>

## **XI.- CONCLUSIÓN**

Se observaron los diferentes grupos funcionales de lixiviados, ácidos húmicos y fúlvicos, contaminados o no contaminados la característica química que presento cada uno de ellos, en donde el lixiviado Comercial fue el mejor en cuanto a sus características químicas.

No se observó interacción entre los grupos funcionales de los BPCs con respecto a los lixiviados mediante espectroscopia de IR, ya que los espectros con lixiviados contaminados, únicamente identifica a los grupos funcionales de los BPCs, esto es debido probablemente a la concentración de la solución utilizada.



## XII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Análisis de agua - determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - NMX-AA-036-SCFI-2001
- 2.- Análisis de agua - determinación del ph - método de prueba- NMX-AA-008-SCFI-2011
- 3.- Análisis de agua – medición del ion sulfato, en aguas naturales, potables y residuales – método de prueba – proy-NMX-AA-074-SCFI-2010
- 4.-Chen J., B. Gu, E. J. Leboeuf, H. Pan y S. Dai. 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48, 59 - 68.
- 5.-Chen, Y: N. Senesi y M. Schnitzer.1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am.* 41:352-358.
- 6.-Chen, Y.: N Senesi y M. Schnitzer.1978. Chemical and physical characteristics of humic and fúlvico acids extracted from soil of the Mediterranean region. *Geoderma* 20:87-104.
- 7.- Chin Y.-P., G. Aiken y E. O'Loughlin. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology*, 28: 1853 - 1858. Chiou C. T., R. L
- 8.- Drozd J. 1978. Studies of chemical and physiochemical properties of humus compounds of some taxonomic soil units. 65 páginas. *Rosprawy Naukowe, Zeszyt 13, AR Wroclaw, Polonia.*
9. - Frimmel F. H. 1994. Photochemical aspects related to humic substances. *Environment International*. 20: 373 - 385.
- 10.-Hautala K., J. Peuravuori y K. Pihlaja. 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research*, 34: 246 - 258.
- 11.- Holoubek I. 2000. Polychlorinated biphenyls (PCB) world-wide contaminated sites. Tocoen report No. 173

12.- Huovinen P. S., H. Penttilä y M. R. Soimasuo. 2000. Penetration of UV radiation into Finnish lakes with different characteristics. *International Journal of Circumpolar Health*, 59: 15 - 21.

13.- Jones K. D. y C. L. Tiller. 1999. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic. *Environmental Science and Technology*, 33: 580 - 587.

14.- Kononova M. M. 1966. Soil organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. 544 páginas. Pergamonn Press, Oxford, UK.

15. - Kronberg L. 1999. Content of humic substances in freshwater. Pág. 9 - 10. En: *Limnology of Humic Waters*. Editado por J. Keskkitalo y P. Eloranta. Backhuys Publishers, Leiden, Holanda.

16.- Lindell M. J. y H. Rai. 1994. Photochemical oxygen consumption in humic waters. *Archiv für Hydrobiologie* 43: 145 – 155

17.- Lopera Posada E., Aguirre Cardona J. 2006. Purification of mineral insulating oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCB's). *Dyna*, 73: 75-88

18.- MacCarthy P. 2001. The principles of humic substances: An introduction to the first principle. Pág. 19- 30. En: *Humic substances. Structures, models and functions*. Editado por E. A. Ghabbour y G. Davies. The Royal Society of Chemistry, Gateshead, UK.

19.- Ma H., H. E. Allen y Y. Yin. 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, 35: 985 - 996.

20.- Miettinen I. T., T. Vartiainen y P. J. Martikainen. 1996. Contamination of drinking water. *Nature*, 381: 654 - 655.

21.- NMX-F-428-1982. alimentos. determinación de humedad (método rápido de la termobalanza). foods. determination of moisture (thermobalance rapid method). normas mexicanas.

22.- Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos" Ed. Alambra, 1988.

23.- PROY-NMX-AA-074-SCFI-2010 análisis de agua – medición del ion sulfato, en aguas naturales, potables y residuales – método de prueba

24.- Rajiv K. Sinha, Sunita Agrawal, Krunal Chauhan, Vinod Chandran, Brijal Kiranbhai Soni. 2010. Vermiculture technology: reviving the dreams of Sir Charles Darwin for scientific use of earthworms in sustainable development programs. *Technology and Investment*, 1: 155-172.

25.- Ruiz Aguilar G.M.L. 2005. Biodegradación de bifenilos policlorados (BPCs) por microorganismos. *Acta universitaria*, 15: 19-28.

26.- Schntizer M. y U.C. Gupta, 1965. Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29:274-277.

27.- Stevenson F. J. 1994. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions.* 512 páginas. John Wiley and Sons: Nueva York, USA.

Swift, R.S. (1999). Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction and opinion. *Soil Sci.* 164: 790-802.

28.- Thomas J. D. 1997. The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. *Freshwater Biology*, 38: 1 - 36.

29.- Thurman E.M., 1985. *Organic geochemistry of natural waters.* Editado por M. Nijhoff. 516 páginas. Dr W.Junk Publishers, Dordrecht, Holanda

30.- Vasilyeva G. K., Strijakova E.R. 2007. Bioremediation of soils and sediments contaminated by polychlorinated biphenyls. *Microbiology*, 76 (6): 639-653.

31. - Whitby, L.M.; M. Schnitzer. 1978. Humic and fulvic acids in sediments and soils of agricultural water sheds. *Canadian Journal Soil Science* 58:167-178

31. - Xiaoying, Y. (2001). Humic acids from endemic arsenicosis areas in inner Mongolia and from the blackfoot-disease areas in Taiwan: A comparative study. *Environ. Geochem. Hlth.* 23: 27-42.

### XIII.- ANEXOS

#### Fórmulas y cálculos para preparación de soluciones de las determinaciones:

Fórmula para determinación de cenizas:

$$CONTENIDO DE CENIZAS (\%) = 100 \left( \frac{A - B}{C} \right)$$

Dónde:

A = Peso del crisol con muestra (g)

B = Peso del crisol con cenizas (g)

C = Peso de la muestra (g)

Fórmula para determinar alcalinidad total

$$\text{Como } H_2SO_4 \text{ en mg /L} = \frac{AXN}{100} (50) (1000)$$

Dónde:

A= Es el volumen total gastado de ácido en la titulación al vire del anaranjado de metilo en mL;

N= Es la normalidad de la disolución de ácido;

100= Es el volumen de la muestra en mL;

50 =Es el factor para convertir eq/L a mg  $H_2SO_4$ /L

1 000= Es el factor para convertir mL a L.

**Fórmula para determinar Sulfatos  $SO_4^{2-}$**

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = m_{SO_4^{2-}} \cdot \frac{V_2}{V_1}$$

Dónde:

$m_{so_4^{2-}}$  Masa del ión sulfato en mg

$\gamma_{so_4^{2-}}$  Concentración de masa del ión sulfato en mg/L

$V_1$  Volumen de aforo en mL

$V_2$  Volumen de muestra en mL

### 1.-Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.02 N C

$(0.02 \text{ equiv/L})(0.25\text{L})(1 \text{ mol}/2 \text{ equiv})(98\text{g/mol})(1 \text{ mL}/1.82\text{g})= 0.1346 \text{ mL}$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 2.- Ácido clorhídrico (HCl) 0.01 N 250 mL

$(0.01 \text{ equiv/L})(0.25\text{L})(1 \text{ mol}/1\text{equiv})(36.4\text{g/mol})(1 \text{ mL}/1.8\text{g})=0.91 \text{ mL HCl}$

### 3.-Hidróxido de bario (Ba(OH)<sub>2</sub>) 0.2 N 250 mL

$(85.5\text{g/mol})(0.2\text{mol/L})(.25\text{L})= 4.275 \text{ Ba(OH)}_2$

### 4.-Acetato de calcio Ca (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 1N) 100 mL

$(88.09 \text{ g/mol})(0.1\text{mol/L})(.10\text{L})= 0.8809\text{g Ba(OH)}_2$

### 5.-Hidróxido de sodio (NaOH) 0.01N 250 mL

$(40\text{g/mol})(0.01\text{mol/L})(.25\text{L})= 0.1 \text{ g NaOH}$

### 6. - Solución BPCs 1000 ppm

100 mg BPCs en .1 L de agua

## Curva estándar para determinación de sulfatos

Determinación de sulfatos según la norma PROY-NMX-AA-074-SCFI-2010

Concentración de sulfatos	Absorbancia 430 nm
5	0.01466667±0.00057735
10	0.06066667±0.002081666
15	0.098±0.002
20	0.133±0.001
25	0.17266667±0.002516611
30	0.20433333±0.002516611
35	0.22433333±0.001154701
40	0.279±0.001

