

Remoción de metales pesados en aguas congénitas por medio del uso de ácidos

Removal of heavy metals in congenital waters by using fulvic acids

 <https://doi.org/10.52948/mare.v3i1.475>

JENNY C. DUEÑAS-MUÑOZ

 <http://orcid.org/0000-0003-2505-9976>

Universidad de Barcelona (Colombia)

jduenasm@udca.edu.co

RODRIGO MORA-SANABRIA

 <http://orcid.org/0000-0002-9477-5266>

Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales (UDCA) (Colombia)

jennycarolinaprev9@gmail.com

Artículo de investigación

Recepción: 8 de junio de 2021

Aceptación: 22 de junio de 2021

Cómo citar este artículo

J. Dueñas-Muñoz y R. Mora-Sanabria, "Remoción de metales pesados en aguas congénitas por medio del uso de ácidos fúlvicos", *Mare*, vol. 3, n.º 1, nov. 2021.

Resumen:

La extracción del petróleo es clave para tener acceso a muchas de las cosas necesarias. Sin embargo, el impacto ambiental es el costo de la extracción. En promedio se consumen cerca de 632 millones de barriles de agua para producir 441 millones de barriles de petróleo; se conocen alrededor de 260 compuestos químicos que se adicionan con el fin de evitar la contaminación del petróleo y la corrosión de las instalaciones. El objetivo de la investigación es mitigar esta contaminación, por medio de sustancias que presentan propiedades quelante, como el ácido fúlvico; un tipo de sustancia húmica, que se obtiene por una extracción a partir de un carbón tipo lignito. La separación de los ácidos fúlvicos y demás sustancias húmicas se realizó teniendo en cuenta propiedades específicas de cada sustancia, como la solubilidad. Al obtenerse cuatro extracciones ácidas de diferentes ácidos fúlvicos se llevó cada matriz a un proceso de liofilización obteniendo los cristales para caracterizar y determinar el rendimiento de cada matriz. Los ácidos obtenidos fueron implementados para la remoción de metales pesados de las aguas de extracción del petróleo, a unas condiciones de pH y concentración de ácido fúlvico. Para evaluar la remoción se realizaron lecturas por medio de un equipo de plasma inducido, antes y después del tratamiento. Se concluyó que empleando los ácidos fúlvicos en aguas congénitas hay remoción de metales pesados del tratamiento que se emplee. No obstante, existe un mayor porcentaje de remoción según la especie iónica de cada metal.

Palabras clave: ácidos fúlvicos; extracción; aguas congénitas; metales pesados; remoción.

Abstract:

Therefore, the extraction of oil is key to access many needs. However, the environmental impact is the cost of extraction. On average about 632 million barrels of water are consumed to produce 441 million barrels of oil, about 260 chemicals that are added to prevent contamination and corrosion oil facilities. The objective of this research is to mitigate pollution by substances with chelating activities such as fulvic acid, a type of humid substance, obtained by extraction from a lignite coal type. The separation of fulvic acids from other humic substances was carried out considering specific properties as humid substance is solubility to four different acidic extractions obtained fulvic acid, each array was a lyophilization process, obtaining crystals to characterize and determine the performance of each array. The obtained acids were implemented for the removal of heavy metals water oil extraction, to conditions of pH and concentration of fulvic acid, to evaluate the removal readings were performed by an induced plasma equipment before and after treatment. It was concluded that there is heavy metals remotion of the treatment used by employing fulvic acids in water. However, there is an increased as the removal percentage of each metal ion species.

Keywords: fulvic acids; extraction; congenital waters; heavy metals; removal.

Introducción:

La fractura hidráulica es un método utilizado para la extracción de petróleo que ayuda a estimular el flujo de la salida de hidrocarburos. En Colombia actualmente se produce más de un millón de barriles de petróleo; donde una de las mayores dificultades es el uso de agua para la fractura, convirtiéndose en una problemática ambiental pues es revertida y llega a aguas subterráneas, riachuelos, acuíferos y quebradas, es decir, aguas dulces. Estas aguas contienen altos valores de dureza, un alto contenido de hidrocarburos, sulfuros y bicarbonatos; contienen crudo suspendido o emulsificado; cantidades de sales de Sodio, Calcio, Magnesio, cloruros, metales pesados, gases, aceites, etc., siendo altamente nocivos y tóxicos para cualquier ecosistema [1], [2], [3].

Las sustancias húmicas son un grupo de macromoléculas provenientes de la descomposición de la materia orgánica; son constituyentes por naturaleza de algunos suelos, turbas y carbones de bajo rango. Generalmente se clasifican en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas, teniendo propiedades diferentes en cuanto a solubilidad, estructura química, acidez y aromaticidad [4]. Las sustancias húmicas son responsables de la expresión “el suelo está vivo”. Cada una de estas sustancias tienen funciones únicas que hace que sea posible la vida. Los ácidos húmicos ayudan al crecimiento de la planta, ya que tiene propiedades hidrofóbicas que contribuye con la disponibilidad de nutrientes y su propiedad quelante ayuda a superar efectos como la salinidad del suelo.

En cuanto a su estructura son sustancias complejas, formadas por estructuras aromáticas y cadenas alifáticas. Son

solubles en medios alcalinos y físicamente se reconocen por sus colores marrón oscuro o gris (no confundir con las huminas y residuales que son de color negro). El ácido fúlvico ayuda a mantener la concentración de ciertos nutrientes, por ejemplo, el fósforo. Este colabora a llevar el fósforo en concentraciones más pequeñas directo a la planta, contribuyendo a su ruta metabólica, por tanto, apoya al crecimiento de las raíces, tallos y hojas. Estas sustancias son solubles en medio ácido, básico y sustancias polares; se reconocen por sus colores café, marrón o rojizo, debido a la cantidad baja de carbono en comparación con los ácidos húmicos; también tienen pesos menores en comparación a los ácidos húmicos [5] pues son estructuras polimerizadas ricas en grupos fenólicos, hidroxilos, carboxílicos y cetónicos. Las huminas y residuales se caracterizan por su contenido de grupos funcionales, diferenciándose de los ácidos húmicos y fúlvicos por tener una menor aromaticidad, por el mayor contenido de polisacáridos alifáticos presentes en la estructura [6], [7].

La mayoría de las investigaciones le apuntan a los ácidos húmicos por su facilidad en la extracción. Por eso esta investigación tomó el ácido fúlvico para comprobar esta actividad quelante, que consiste en la agrupación de metales con esta molécula. Como el suelo hace intercambio de algunos cationes, influencia la posibilidad de crear ligandos con la molécula de ácido fúlvico [8]. En cuanto a su estructura molecular, existen varias tanto para los fúlvicos como húmicos y huminas. Conocer cuál se trabajó en esta investigación implicaría una caracterización minuciosa para determinar su estructura, por lo que está dirigida a corroborar que son ácidos fúlvicos y tiene la propiedad de ligar metales. El fin último

es proponer una opción como ayuda a las industrias petroleras para el tratamiento del agua usada en sus procesos.

Materiales y procedimientos

Carbón.

Tipo lignito, aportado por la empresa BIOTROPIC LTDA. De una mina de su propiedad, ubicada en la frontera entre Cundinamarca y Boyacá. Entregada de manera pulverizada con un tamaño de partícula de 250 μm (tamiz no 60), carbón fijo de 35%, Cenizas 10%, humedad 13% y materia volátil 42% [9].

Agua.

Se tomaron dos litros de agua de un pozo petrolero, empacados en garrafas plásticas a temperatura de 25°C. No se posee la información del pozo debido a que estas aguas fueron donadas por un laboratorio ambiental de la ciudad de Bogotá D.C.

Extracción de ácidos fúlvicos.

A partir de 800 gramos de carbón tipo lignito se sometió a una solución de hidróxido de sodio cuya concentración fue 2N. Esta mezcla se mantiene en agitación por un tiempo de 16 horas.

Por otro lado, se dividen las muestras en cuatro partes o matrices. Cada una de estas se acidificó con un ácido diferente. El fin consiste en verificar si existía un mejor rendimiento de extracción con un ácido diferente al universal (ácido clorhídrico). Así, se procede a llevar a un pH de 1,50 aproximadamente.

La primera matriz se realizó con ácido clorhídrico fumante (ACI). La segunda se acidificó con ácido cítrico y para llevar al pH deseado se continuó acidificando con ácido clorhídrico fumante (ACACI). La tercera se acidificó con ácido cítrico y ácido

fosfórico concentrado 78% p/p (ACAP). Por último, la cuarta se acidificó con solo ácido cítrico (AC). Se observó que por el comportamiento de la solución ACAP se generaba una solución buffer, cuyo pH final fue de 4,0 aproximadamente.

Concentración de ácidos fúlvicos.

Se tomó 100mL de cada matriz. Estas muestras se colocaron en un Liofilizador [10]. El resultado se evidencia en la figura 1.



Figura 1. Muestras liofilizadas de las diferentes matrices de ácidos fúlvicos.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS).

Se realizó un barrido desde 200nm a 650nm con una diferencia de 5nm en la lectura. con el uso de celdas de cuarzo (0,2cm de ancho), en un espectrofotómetro de uv-vis modelo Jenway 6405 serial número 4063.

Espectroscopia Infrarrojo (IR).

Se realizó tomando la muestra liofilizada (sólida), directamente en la celda de diamante, en un espectrofotómetro de IR modelo Varian 640-IR (FT-IR).

Identificación del pH óptimo y dosificación de ácidos fúlvicos.

La concentración óptima se obtuvo por la preparación de seis soluciones (0,5% p/p, 0,6% p/p, 0,8% p/p, 1,0% p/p, 1,5% p/p, y 2,0% p/p) de ácidos fúlvicos liofilizados para cada matriz en agua, obteniendo 24 soluciones. En un tubo de ensayo se tomaron 2mL de aguas congénitas y se adicionaron 0,5mL de la solución de la matriz a comprobar. La observación de la formación de un precipitado (quelato) es el pH seleccionado. De ser contrario, se procede a modificar el pH de la solución con hidróxido de sodio 0,5M y se registra el pH final.

Preparación de soluciones de ácidos fúlvicos y de las muestras.

Se preparan dos soluciones de cada matriz de concentración 0,8% y 2% en balones aforados de 50mL, a partir de los sólidos liofilizados para cada matriz. Se agita vigorosamente la muestra de agua congénita, se toman 6 muestras de 80mL y se adiciona 20mL de la solución liofilizada. Esto es para mantener la relación que se manejó en la prueba cualitativa de 2mL de muestra y 0,5mL de solución de ácido fúlvicos. Esto se deja por un periodo de dos días.

Entonces, es un total de 8 ensayos. Corresponde matriz ACI ensayos 0,8% y 2%. Matriz ACACI ensayos 0,8% y 2%. Matriz ACAP ensayos 0,8% y 2% y matriz AC ensayos 0,8% y 2%.

Lectura inicial-final de los metales pesados.

La determinación de metales pesados se realizó por espectroscopia de plasma, equipo de plasma inducido ICP thermo scientific iCap 6000 Series. En ese sentido, se tomaron 50mL de las aguas no tratadas y 50 mL de cada tratamiento; se realizó un pretratamiento, digestión ácida y se llevó a sequedad. Para las lecturas de mercurio no se realizó este pretratamiento.

Resultados y análisis

Extracción, concentración y rendimiento de ácidos fúlvicos.

Después del proceso de liofilización se calculó el rendimiento para cada matriz como se observa en la tabla 1.

Matriz	Liofilizado (g)	Masa de Carbón (g)	Rendimiento (%)
ACI	10,4144	200	5,21
ACACI	17,7981	200	8,90
ACAP	32,5183	200	16,26
AC	23,8038	200	11,90

Tabla 1. Rendimiento por matriz de ácidos fúlvicos.

Para los cálculos se tomaron los datos de cada matriz y se dividió en la masa de carbón que se utilizó en la extracción (1/4 de la muestra inicial de carbón) y se multiplicó por 100. Con los gramos del sólido obtenidos en el proceso de liofilización se determina la concentración de la muestra ya que se tomó como base 100mL de las matrices líquidas. En general se observa que las matrices ACAP y AC tienen una mejor extracción para el carbón tipo lignito.

Caracterización de los ácidos fúlvicos.

Por medio de la espectroscopia Ultra-violeta-Visible (UV-VIS), se midió las absorciones a 465nm y 665nm, para calcular la relación E4/E6, como se presenta en la tabla 2.

Matriz	Absorbancias		Rendimiento (%)
	465nm	665nm	
ACI	10,4144	200	5,21
ACACI	17,7981	200	8,90
ACAP	32,5183	200	16,26
AC	23,8038	200	11,90

Tabla 2. Relación E4/E6.

Se tomaron espectros de infrarrojo a los ácidos fúlvicos liofilizados y se identificaron las bandas características de alcoholes que demarcan entre los rangos de 3100 cm⁻¹ a 3500cm⁻¹. De igual manera, entre 3003 cm⁻¹ y 3061 cm⁻¹ se observan =C-H que pueden ser dados de aromáticos; también se percibe un pico alrededor de 2360cm⁻¹ y de acuerdo con la literatura podría ser de conjugados y de alquinos. Sin embargo, la estructura de los ácidos fúlvicos que propone Leenher se puede observar que hay alquenos de manera conjugada [11]. No obstante, se aclara que no se conoce el tipo de molécula de ácido fúlvico y que se enfoca en la actividad quelante.

Según la relación E4/E6 para ultravioleta por Stevenson [12], se verifica el grado de condensación aromática de los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, con la relación de grupos alifáticos y aromáticos de dicha molécula. Si la correspondencia es menor a 5, presenta una alta condensación aromática mostrando un alto peso molecular, es decir altas concentraciones de ácidos húmicos. Como se observa en la tabla 3 las relaciones E4/

E6 de las matrices de ACI, ACACI, ACAP son mayores, evidenciando resultados positivos a extracciones de ácidos fúlvicos, en la matriz de AC se observa un valor menor a 5, indicando un alto grado de condensación aromática y alto peso molecular [11].

Parámetros para las condiciones de trabajo.

PH 11 (básico), se determinaron concentraciones de 0,8% p/p y 2% p/p debido a que se evidencia hay formación de precipitado (sal de quelato).

Determinación de metales pesados antes y después del tratamiento con ácidos fúlvicos.

Se realizó la lectura inicial y la lectura de cada matriz por duplicado con 4 metales pesados: arsénico, cadmio, mercurio y plomo.

Metales	Cadmio (mg/L)	Plomo (mg/L)	Arsénico (ppb)	Mercurio (ppb)
Inicial Sin Tratamiento	0,0145	0,1831	3,3740	12,8600
Tratamiento 1 ACACI [2%]	< 0,0001	0,0065	1,3560	1,3970
Tratamiento 2 ACACI [0,8 %]	< 0,0001	0,0120	0,2243	11,1600
Tratamiento 3 AC [2%]	0,0001	0,1394	1,8710	1,5470
Tratamiento 4 AC [0,8%]	0,0029	0,0227	0,0763	7,5790
Tratamiento 5 ACI [2%]	0,0002	0,0126	0,1025	6,3050
Tratamiento 6 ACI [0,8%]	0,0004	0,0213	0,3087	5,3140

Tabla 3. Promedio de los resultados Antes y Después del Tratamiento con Ácidos Fúlvicos.

Los ácidos fúlvicos son efectivos para el proceso de remoción; se puede observar que efectivamente hay una disminución en la cantidad de cada metal. La remoción de cadmio es mucho mayor para todos los tratamientos, en comparación con los demás metales. Hay datos mayores de remoción en cadmio para el tratamiento 1 y 2. Para plomo el tratamiento 5 tuvo una mayor remoción.

El método ICP permite medir trazas; además, los metales de arsénico y mercurio se hicieron por medio de la generación de hidruros. Se utiliza el boro hidruro de sodio; la muestra se diluye con ácido clorhídrico y al mezclarse con el agente reductor se produce el hidrogeno de forma atómica, que al reaccionar con estos metales forma lo que son los hidruros volátiles [13].

Remoción de metales pesados en tratamientos de aguas congénitas.

Se calcularon los porcentajes de remoción con los datos obtenidos antes y después del tratamiento con los ácidos fúlvicos, como se puede observar en la tabla 4.

Metales	Promedio cadmio (% de remoción)	Promedio plomo (% de remoción)	Promedio arsénico (% de remoción)	Promedio mercurio (% de remoción)
Inicial Sin Tratamiento	0,0145	0,1831	3,3740	12,8600
Tratamiento 1 ACACI [2%]	< 0,0001	0,0065	1,3560	1,3970
Tratamiento 2 ACACI [0,8 %]	< 0,0001	0,0120	0,2243	11,1600
Tratamiento 3 AC [2%]	0,0001	0,1394	1,8710	1,5470
Tratamiento 4 AC [0,8%]	0,0029	0,0227	0,0763	7,5790
Tratamiento 5 ACI [2%]	0,0002	0,0126	0,1025	6,3050
Tratamiento 6 ACI [0,8%]	0,0004	0,0213	0,3087	5,3140

Tabla 4. Porcentajes de remoción en las aguas congénitas.

Para plomo el tratamiento 5 tuvo una mayor remoción 99,8908%. Para arsénico el tratamiento 4 con un 97,7386% de remoción y para mercurio la mejor remoción se dio en el tratamiento 1 con 89,1369%.

Conclusiones

Se realizó la cuantificación de los metales pesados por espectroscopia de emisión de plasma inductivo ICP. Como datos iniciales se obtuvo cadmio 0.0145 (mg/L), plomo 0.1831 (mg/L), arsénico 3.3740 (ppb) y mercurio 12.8600 (ppb).

Se realizó la cuantificación de los metales pesados por espectroscopia de emisión de plasma inductivo ICP a las muestras, después del tratamiento con cada una de las matrices. Como resultado final se consiguió la matriz con ácido cítrico – ácido clorhídrico (ACACI) concentración al 2%: cadmio < 0,00001 (mg/L), plomo 0,0065 (mg/L), arsénico 1,3560 (ppb) y mercurio 1,3970 (ppb). También la matriz con ácido cítrico – ácido clorhídrico (ACACI) concentración al 0,8%: cadmio < 0,001 (mg/L), plomo 0,0118 (mg/L), arsénico 0,2243 (ppb) y mercurio 11,1600 (ppb).

Por otra parte, en la matriz con Ácido Cítrico (AC) concentración al 2%, cadmio 0,0001 (mg/L), plomo 0,1394 (mg/L), arsénico 1,8710 (ppb), mercurio 1,5470 (ppb). La matriz con AC concentración al 0,8%, cadmio 0,0029 (mg/L), plomo 0,0227 (mg/L), arsénico 0,0763 (ppb), mercurio 7,5790 (ppb). La matriz con Ácido Clorhídrico (ACI) concentración al 2%, cadmio 0,0002 (mg/L), plomo 0,0126 (mg/L), arsénico 0,1025 (ppb), mercurio 6,3050 (ppb). Finalmente, la matriz con ACI concentración al 0,8%, cadmio 0,0004 (mg/L), plomo 0,0213 (mg/L), ar-

sénico 0,3087 (ppb), mercurio 5,3140 (ppb).

La actividad quelante de los ácidos fúlvicos, permitió una remoción de metales pesados satisfactoria para cadmio en general entre el 80% y 100% de remoción. Para plomo 23% y 99%, para arsénico 44% y 97% de remoción. Por último, para mercurio 13% y 89%, lo que concluye que efectivamente existe una remoción de metales pesados en todos los tratamientos.

Referencias

- [1] J. Arciniegas et al., "Consecuencias ambientales que trae la gran captación de agua en la fracturación hidráulica por las petroleras en Colombia, Fusagasugá", trabajo de grado, Universidad de Cundinamarca, Fusagasugá, Colombia, 2014.
- [2] P. Berdugo y M. Garavito, "Eliminación de metales pesados en aguas congénitas a partir de ácidos húmicos", trabajo de grado, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales (UDCA), Bogotá, Colombia, 2014.
- [3] E. Bravo, "Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad", Acción Ecológica, 2007.
- [4] L. Peñuela y A. Jiménez, "Extracción de ácidos fúlvicos a partir de carbón lignito, Purificación y Empleo de los mismos en mejora de absorción de vitamina B12", trabajo de grado, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales (UDCA), Bogotá, Colombia, 2013.
- [5] Fertilab, "Nosotros," 2017. [En línea]. Disponible en <http://www.fertilabsas.com/nosotros/>
- [6] M. Rodríguez, J. Venegas, M. Angoa y Montañez J., "Extracción secuencial y caracterización fisicoquímica de ácidos húmicos de diferentes composts y su efecto sobre el cultivo del trigo," *Bioagro*, vol. 21, no. 3, pp. 183-188, 2009.
- [7] A. Payeras. (2011, feb 8). "Ácidos húmicos y fúlvicos en bonsái", 2015. [En línea]. Disponible en <http://www.bonsaimenorca.com/articulos/articulos-tecnicos/acid-humicos-y-acidos-fulvicos>
- [8] I. Zamboni, M. Ballesteros y A. Zamudio, "Caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos de un mollisol bajo dos coberturas diferentes," *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 35, no. 2, pp. 191-203, jul. 2006.
- [9] D. Sánchez, "Extracción de ácidos fúlvicos de un carbón lignito por dos métodos y evaluación de su actividad antioxidante," trabajo de grado, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales (UDCA), Bogotá, Colombia, 2012.
- [10] C. Orrego. *Congelación y liofilización de alimentos*. Manizales, Colombia: Gobernación de Caldas, 2008.
- [11] L. Melo, "Análisis y caracterización de ácidos fúlvicos y su interacción con algunos metales pesados," trabajo de grado, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Estado de Hidalgo, México, 2006.
- [12] F. Stevenson. *Chemistry. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2da ed. Nueva York: Wiley, 1994.
- [13] J. Bernal, P. Campuzano, A. Tuena, E. Mendiola, E. Lounejeva, H. Martínez, C. Ortega, O. Pérez, D. Salcedo y L. Solari, "Capacidad analítica actual en espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente", Lab. de Est. Isotópicos, Centro de Geociencias, UNAM, México. 2021.