

Constante de estabilidad del complejo de lantano con ácido húmico

JIMÉNEZ-REYES, MELANIA; SOLACHE-RÍOS, MARCOS JOSÉ.

Departamento de Química. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Apdo. Postal 18-1027. 11801 México, D.F., México.

1.- Resumen.

Se presenta un estudio sobre la formación del complejo del lantano trivalente con ácido húmico. El ácido húmico comercial fue purificado y luego caracterizado mediante varias técnicas analíticas. La constante de estabilidad determinada mediante un método radioquímico tiene un valor de $\log \beta_{La, AHA} = 13.6$.

2.- Introducción.

La formación de complejos con ligantes naturales, tales como los ácidos húmicos, ha sido propuesta recientemente^(5.1, 5.2). Estos compuestos químicos son unos de los componentes orgánicos del suelo y poco se ha estudiado la formación de complejos de esos ligantes con los lantanoides, por lo que resulta importante conocer el grado de acomplejamiento de esos ligantes con esos elementos. El interés de realizar estos estudios con los lantanoides se debe tanto a su importancia dentro de la industria en general como a su presencia dentro de los desechos nucleares y además a su similitud química con los actínidos que por lo general son de manejo más difícil, ya sea porque son emisores de radiación alfa o porque la mayoría de ellos no existen en la naturaleza.

El propósito del presente trabajo ha sido estudiar el comportamiento químico de los ácidos húmicos frente a uno de elementos

del grupo de los lantanoides, donde se incluye el lantano como primer miembro. El equilibrio químico se puede esquematizar de la siguiente manera.



3.- Metodología.

3.1. Purificación del ácido húmico.

El ácido húmico comercial (AHA) se trató con una solución alcalina de fluoruro de sodio durante 24 horas. Después de centrifugar, se separó el líquido y éste se llevó a pH ácido, para recuperar el ácido húmico. El proceso se repitió varias veces y finalmente el sólido se lavó en un tubo de diálisis hasta verificar la ausencia de cloruros y se secó a 60 °C.

3.2. Caracterización del AHA, puro.

Con el AHA se realizó un estudio termogravimétrico, tanto con el reactivo puro como previamente calcinado a 200 y 400 °C. Se obtuvo también el espectro infrarrojo.

La capacidad de los grupos carboxílicos AHA se determinó, disolviéndolo en medio alcalino y titulando con una solución de ácido clorhídrico. La reacción fue seguida con un electrodo combinado de Ag/AgCl, acoplado a un titulador automático.

Para determinar el carbono orgánico se procesó el AHA con una solución de

dicromato de potasio, luego se agregaron ácidos sulfúrico y fosfórico concentrados y por último se tituló con una solución de sulfato ferroso, usando como indicador a la difenilamina. Se procesó de forma idéntica un blanco de reactivos^(5.3).

El peso molecular y el grado de humificación fueron determinados mediante espectrofotometría ultravioleta-visible, utilizando particularmente los valores de la absorbancia en las longitudes de onda de 280, 465 y 665 nm^(5.4).

3.3. Determinación de las constantes de estabilidad del complejo de lantano con ácido húmico.

Las soluciones de lantano, de pH = 3 se irradiaron durante 10 minutos en el sistema neumático del reactor TRIGA Mark III, del Centro Nuclear de México, el flujo de neutrones térmicos es de $9.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. La pureza radioquímica de esas soluciones se determinó midiendo la vida media del ^{140}La (40 horas) y mediante su espectro de radiación gamma característico, siendo el pico principal el de 1.596 MeV. Ese espectro fue obtenido con un detector de germanio hiperpuro, acoplado a un analizador de altura de pulsos, multicanal.

Se prepararon mezclas de resina DOWEX 50W X8-100, sódica (previamente acondicionada), una solución de solución de NaClO_4 0.2M de pH = 6, una parte alícuota de la solución de lantano irradiada y diversas cantidades de una solución de AHA de pH = 7. También se prepararon mezclas idénticas, sin adicionar AHA. Esas mezclas se agitaron mecánicamente durante 2 horas. Después se tomó una alícuota del sobrenadante. Como referencia se consideró un volumen idéntico del usado en los experimentos, llevado al mismo volumen de las alícuotas. Las determinaciones de radiactividad se efectuaron con un detector de NaI(Tl) , acoplado a un analizador monocanal.

4.- Resultados y discusión.

De acuerdo con los diagramas termogravimétricos, la zona de deshidratación de los ácidos húmicos se presenta, a temperaturas menores que 130 °C. Entre 200 y 400 °C se presenta la descarboxilación de la celulosa. La lignina inicia su descomposición a partir de 350 °C y a temperaturas mayores que 450 °C se inicia la formación de carbón, a partir de la celulosa. Estos resultados concuerdan con lo reportado previamente para los ácidos húmicos^(5.5).

En el espectro de infrarrojo fueron identificados los iones COO^- , propios de los ácidos húmicos.

El valor de la capacidad de los grupos carboxílicos fue de 3.1 ± 0.6 meq/g, el cual es similar a los reportados en la literatura para el ácido húmico comercial^(5.6, 5.7).

El valor del carbono orgánico total fue de 61 ± 2 %. Ese valor fue tomado en consideración para calcular la concentración de las soluciones que fueron medidas por espectrometría ultravioleta y visible. Independientemente del origen, país o continente, los ácidos húmicos contienen un porcentaje de carbono que va del 40 al 60%, por lo tanto, se puede considerar que el AHA utilizado en el presente trabajo fue convenientemente purificado^(5.7).

Los datos de la absorbancia a 280 nm como una función de la concentración en molaridad del carbono orgánico total de las soluciones permitieron determinar que el peso molecular del ácido húmico obtenido puro es de 2850. Mientras que el cociente de las absorbancias a 465 y 665 nm permitieron calcular que el indicador de humificación es de 5.5 ± 0.3 . De acuerdo con la literatura^(5.4), estos valores difieren de cada lote de AHA, debido a las

condiciones de purificación al que se haya sometido.

Por último la constante de estabilidad del complejo del lantano con el ácido húmico fue calculada mediante la relación $\log((\lambda_0/\lambda) - 1)$, considerada como una función de la concentración del log [AHA]. Donde λ es el coeficiente de distribución resina/solución en presencia de AHA y la λ_0 se refiere a la medida en ausencia de AHA. El valor de la constante de estabilidad de ese complejo es $\log \beta_{La, AHA} = 13.6$. Ese valor es mayor que los hallados para el grupo de los metales de transición^(5,7), del orden de magnitud de los hallados para americio^(5,8) y europio^(5,9).

AGRADECIMIENTOS

Se reconoce el apoyo técnico de B. Manteca Aguirre, E. Morales Moreno y M. Villa Tomasa.

5 Referencias.

- 5.1 Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. A.K. Pandey, S.D. Pandey, V. Mishra. *Ecotox. Environ. Safety*, 47, 195-200 (2000).
- 5.2 I. Pahalidis, G. Buckau U(VI) mono-hydroxy humate complexation. *J. of Radioanal. Nucl. Chem.*, 273, 315-322 (2007).
- 5.3 Norma Oficial Mexicana: NOM-021-RECNAT-2000. El procedimiento para la determinación de materia orgánica del suelo se determinará a través del método AS-07, de Walkley y Black. *Diario Oficial*, 31 de diciembre de 2002. pp. 18-20.
- 5.4 Y. Chin, G. Alken E. O'Loughlin. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853-1858 (1994).
- 5.5 E. Lopez-Capel, S. P. Sohi, J.L. Gaunt, D.A.C. Manning. Use of thermogravimetric scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 136-140 (2005).
- 5.6 J.C. Masini. Evaluation of neglecting electrostatic interactions on the determination and characterization of the ionisable sites in humic substances. *Analytica Chim. Acta.* 283, 803-810 (1993).
- 5.7 T.J. Licona Sánchez, G.A. Álvarez Romero, M.E. Páez Hernández. Influencia del método de extracción sobre las propiedades fisicoquímicas de los ácidos húmicos. *Memorias in extenso. Congreso Nacional de Química Analítica. Ed. AMQA.* (2008) pp. 113-118.
- 5.8 Sakuragi, S. Sawa, S. Sato, T. Kosaki, T. Mitsugashira, M. Hara, Y. Susuki. Complexation of Americium (III) with humic acid by cation exchange and solvent extraction. *J. Radioanal. And Nucl. Chem.* 261, 309-314 (2004).
- 5.9 A. Maes, J. De Bradandere, A. Cremers. Complexation of Eu^{3+} and Am^{3+} with humic acids. *Radiochim. Acta.* 52/53, 41-47 (1991).