

Caracterización espectroscópica de estructuras orgánicas extraídas de ácidos húmicos

Spectroscopy characterization of organic compounds extracted of humic acids

Hermes Armenta, Liliana López y Salvador Lo Mónaco

Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
Apto. 3895, Caracas 1010-A.

RESUMEN

Este trabajo presenta la caracterización de compuestos orgánicos extraídos de ácidos húmicos (AH), de suelos recolectados en los estados Bolívar y Aragua. Los AH fueron sometidos a extracciones secuenciales con incremento de la polaridad del solvente utilizando CH₂Cl₂ (40 horas), CH₂Cl₂/CH₃OH (133 horas) y CH₃OH (130 horas), estos extractos fueron caracterizados a través de IRFT y ¹HRMN. Este tipo de extracción fue efectiva para cada uno de los solventes empleados, y al ser analizados por IRFT y ¹HRMN la mezcla de compuestos orgánicos, se observó un incremento de la aromaticidad con el incremento de la polaridad de los solventes. También se observó un predominio de grupos funcionales con oxígeno, como carbonilo (C=O), de alcoholes o fenoles (OH), ácidos (COOH), y de grupos funcionales con nitrógeno como amidas (R₂N-C=O). Al comparar los IRFT y ¹HRMN de los extractos con los espectros originales de los AH antes de las extracciones, se observó que las estructuras extraídas son más sencillas respecto a los AH a los cuales están asociados.

Palabras clave: ácidos húmicos, suelos, sorción, extracción secuencial, grupos funcionales

ABSTRACT

This work present the structural characterization of organic compounds extracted from humic acids (HA), of soils of Bolivar and Aragua state. The HA were subjected to sequential extractions with increasing polarity of the solvent CH₂Cl₂ (40 hours), CH₂Cl₂/CH₃OH (133 hour) and CH₃OH (130 hours), which were characterized by FTIR and ¹HNMR. The extraction type was effective for the solvents used, and the analysis by FTIR and ¹HNMR shown the increases in the aromatic character of compounds with increases in the polarity of the solvent. Also, it was observed a predominance of functional groups with oxygen as carbonyl (C=O), alcohols or phenols (OH), acids (COOH), and the presence of functional groups with nitrogen like amides (R₂N-C=O). When the FTIR and ¹HNMR of the extracts and those of the original HA were compared, it was observed that the compounds of the extracts presented structures more simple than that of the HA.

Key words: humic acid, soils, sorption, sequential extraction, functional groups

INTRODUCCIÓN

Las sustancias húmicas son los mayores constituyentes orgánicos en aguas, suelos y sedimentos; se encuentran distribuidos ampliamente en la superficie de la tierra, tanto en ambientes terrestres como en los acuáticos. Estas sustancias tienen gran capacidad para sorber agua y nutrientes (Schnitzer y Khan, 1978; Mafra *et al.*, 2007), para formar complejos solubles e insolubles en agua con iones metálicos y oxihidróxidos, interaccionar con minerales de arcilla y compuestos orgánicos (Huang *et al.*, 2003; Liu y Lee, 2007), aumentando o disminuyendo así sus concentraciones en los sistemas naturales (Schnitzer Khan, 1978; Perminova *et al.*, 2001; Nam y Kim, 2002). Todas estas interacciones son de gran importancia en diversos procesos, entre los que destaca la interacción entre las sustancias húmicas con metales y materia orgánica de origen natural y antrópico (Meléndez *et al.*, 1990; Bollag *et al.*, 1992; García *et al.*, 1994; Shan *et al.*, 2002; Benzo, 2005; Kang y Xing, 2005; Kang y Xing, 2005; Xu *et al.*, 2006; Ping *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006).

Estas interacciones están regidas por la estructura química de las sustancias húmicas (grupos alifáticos, aromáticos, carboxilos, alcoholes, cetonas, quinonas, fenoles). Las interacciones formadas son el mecanismo fundamental de la acción de las sustancias húmicas sobre la toxicidad de dichos contaminantes (Perminova *et al.*, 2001). Sin embargo, el desconocimiento de la estructura química del material húmico, representa una limitante en cuanto a la determinación de los mecanismos que rigen las interacciones

entre sustancias húmicas y especies químicas. Es por ello que se requiere estudiar no solo las sustancias húmicas, sino también los posibles compuestos orgánicos sorbidos sobre estos, con el objeto de conocer más sobre las interacciones existentes con los grupos funcionales presentes. Basado en lo anterior, en este trabajo se estudiaron las características de los compuestos orgánicos sorbidos sobre ácidos húmicos de suelos. El objetivo general de este trabajo fue caracterizar por técnicas espectroscópicas (IRFT y $^1\text{HRMN}$), las estructuras orgánicas extraídas de ácidos húmicos de suelos de dos regiones de Venezuela, de diferentes características y por lo tanto de interacción con compuestos orgánicos de diferentes fuentes.

Área de estudio

El área de estudio comprende dos zonas, el horizonte superficial del perfil de meteorización de la mina de Bauxita de Los Pijiguaos, estado Bolívar y suelos utilizados para la agricultura en el estado Aragua (Cuadro 1).

En Los Pijiguaos, estado Bolívar, en la zona de recolección de las muestras no se había comenzado la explotación de la bauxita por lo que el horizonte orgánico no había sido intervenido. En esta zona el horizonte superficial rico en materia orgánica tiene un espesor de 30 cm, en el cual se encuentran tres tipos de vegetación boscosa, tres tipos de vegetación arbústica, tres de vegetación de sabana y un tipo de vegetación herbáceo-arbústica (Huber y Guanches, 1987). En este horizonte rico en materia orgánica se distinguen dos capas, sobre los cuales se encuentra una espesa capa de hojarasca. Las muestras recolectadas corresponden a la capa de hojarasca, una capa rica en materia orgánica con restos de vegetación no alterada, denominado capa A y un segundo capa denominada B, rico en materia orgánica sin restos de vegetación. También se tomó una muestra con taladro helicoidal representativa del primer metro de la bauxita infrayacente. Las concentraciones de carbono orgánico determinadas fueron de 17,6; 4,7 y 0,8 para la capa A, B y la bauxita respectivamente.

La muestra MFAC2, fue recolectada en otra calicata de la Facultad de Agronomía de la UCV, en zona de zona de cultivo de batata. La composición mineralógica de estas muestras corresponde a cuarzo, illita y caolinita. Con una concentración de carbono orgánico de 3,4 %.

Las muestras de suelo denominadas MFC-1, MFC-2, y MFC-5, se recolectaron en la Finca La Concepción y corresponden a un perfil desde 0 a 120 cm bajo cultivo de plátano. La mineralogía de estos suelos corresponde a cuarzo y moscovita. Las concentraciones de carbono orgánico están entre 5 a 8 %.

En la Finca La Esperanza se recolectaron las muestras MFE-1 y MFE-2, correspondientes a suelos de textura limo-arcillosa, zona de cultivo de caña, cuya composición mineralógica corresponde a cuarzo y moscovita. Las concentraciones de carbono orgánico están alrededor del 3 % .

Cuadro 1. Ácidos Húmicos utilizados en los experimentos de sorción y desorción

Denominación del suelo	Procedencia
Piji-A Piji-B (30 cm) Piji-Núcleo (1 m)	Los Pijiguaos. Estado Bolívar
MFAC-2 (0 -20 cm)	Zona experimental, Facultad de Agronomía, UCV. Estado Aragua
MFC-1 (0-20 cm) MFC-2 (20-40 cm) MFC-5 (80-100 cm)	Finca La Concepción. Estado Aragua
MFE-1 (0-20 cm) MFE-2 (20-40 cm)	Finca La Esperanza. Estado Aragua

MATERIALES Y MÉTODOS

Las extracciones de compuestos orgánicos de los ácidos húmicos de los suelos, fueron realizadas en un equipo Soxhlet. En estas extracciones, se incrementó la polaridad, utilizando solventes puros o de mezclas de solventes, se consideró finalizada la extracción cuando el solvente o mezcla de solventes al estar en contacto con los dedales contentivos de la muestras se encontró totalmente incoloro (Cuadro 2).

Cuadro 2. Condiciones de extracción con los diferentes solventes y mezclas de solventes

Solventes	Tiempo de extracción (horas)
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	40
Diclorometano – Metanol (CH ₂ Cl ₂ 50 % - CH ₃ OH 50 %)	133
Metanol (CH ₃ COH)	130

Las estructuras orgánicas extraídas se caracterizaron a través de las técnicas espectroscópicas de IRFT y ¹HRMN. Para IRFT se utilizó un equipo Thermo Nicolet (Lexus 470 FTIR ESP), para ello las fracciones extraídas de cada una de las muestras fueron disueltas en cloroformo (CHCl₃), y se formó una película de la muestra a analizar sobre placas de KBr. Para ¹HRMN se utilizó un equipo Bruker (ACP400), donde los espectros fueron obtenidos disolviendo las muestras en cloroformo deuterado (CDCl₃) y tetracloruro de carbono (CCl₄).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Extractos con diclorometano

En la figura 1 se presentan ejemplos de espectros de IRFT, donde se observaron las señales asociadas a los siguientes grupos funcionales: alargamiento O-H de alcoholes o fenoles (3430-3418 cm⁻¹), alargamiento CH₂ y CH₃ de hidrocarburos alifáticos (2919-2849 cm⁻¹), alargamiento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas, amidas o quinonas (1733-1710 cm⁻¹), flexión asimétrica CH₃ (1463 cm⁻¹), vibraciones C=C en hidrocarburos aromáticos y d N-H de amidas (1631,45-1546,99 cm⁻¹), vibraciones de C-N de amidas, C=C de alquenos (1378-1377 cm⁻¹), alargamiento C-O (1284-261 cm⁻¹) de alcoholes o fenoles y señales correspondientes a la vibraciones C-O-C de ésteres (1174-1074 cm⁻¹).

El análisis a través de ¹HRMN, permitió corroborar la presencia de los grupos funcionales observados con la técnica de IRFT, en donde destaca la presencia de protones asociados a estructuras alifáticas (CH₂, CH₃), protones asociados a grupos funcionales con oxígeno como alcoholes (CH₂OH), carbonilos en cadenas alifáticas (R-OC-CH₂-R) y protones asociados a estructuras aromáticas. Las señales de los protones asociados a grupos funcionales con oxígeno no se observan en todos los extractos de las muestras tratadas con CH₂Cl₂.

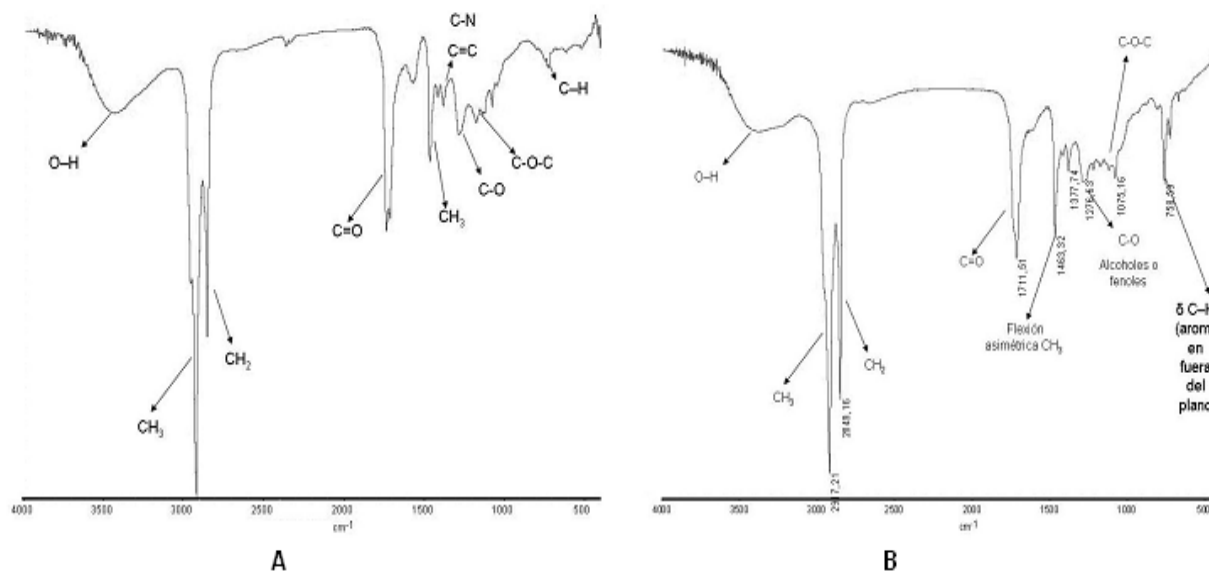


Figura 1. Espectro IRTF del extracto con CH₂Cl₂ de los ácidos húmicos extraídos de suelos de Los Pijiguaos, Piji-A (A) y Finca La Concepción, MFC1(B).

Extractos con diclorometano-metanol

En todas las muestras se observan señales asociadas a los siguientes grupos funcionales: alargamiento O-H de alcoholes o fenoles ($3430-3418\text{ cm}^{-1}$), alargamiento CH_2 y CH_3 de hidrocarburos alifáticos ($2919-2849\text{ cm}^{-1}$), alargamiento $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos, cetonas, amidas o quinonas ($1733-1710\text{ cm}^{-1}$), flexión asimétrica CH_3 (1463 cm^{-1}) y señales asociadas a vibraciones del enlace C-N ($1382-1378\text{ cm}^{-1}$), vibración del enlace N-H de amidas primarias (1463 cm^{-1}).

Para este caso por $^1\text{HRMN}$, los espectros son similares a los obtenidos en el extracto con diclorometano y se destaca la presencia de protones asociados a grupos funcionales de protones metílicos, metilénicos, protones asociados grupos funcionales con oxígeno ($\text{CH}_2\text{-C-O}$, C-CH-CO-R , CH_3OR y $\text{CH}_2\text{-O-C} (=O)$, C aromáticos), no observables en la mezcla de compuestos orgánicos extraídos con CH_2Cl_2 (Fig. 2).

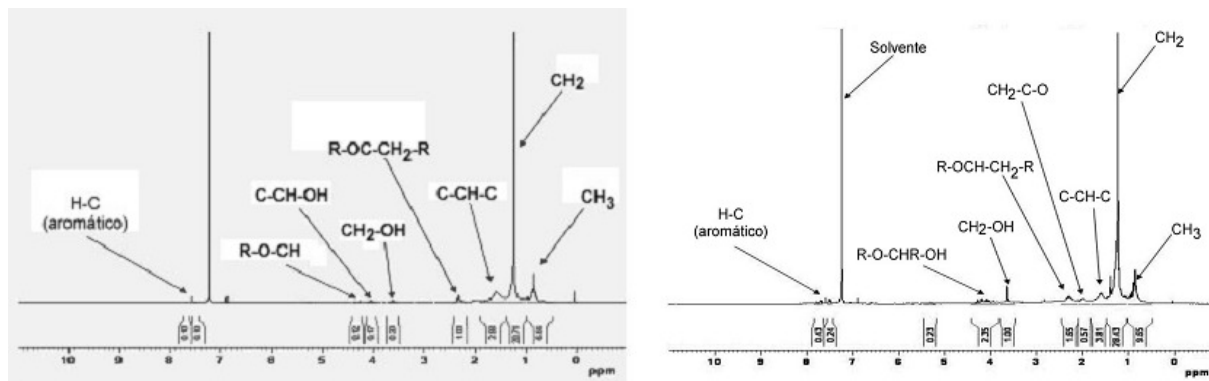


Figura 2. Espectro $^1\text{HRMN}$ de los extractos con CH_2Cl_2 y con la mezcla (1:1) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$. Muestra Piji-Núcleo.

Extractos con metanol

En todas las muestras se observan las señales asociadas a los siguientes grupos funcionales: alargamiento O-H de alcoholes o fenoles ($3430-3418\text{ cm}^{-1}$), alargamiento CH_2 y CH_3 de hidrocarburos alifáticos ($2919-2849\text{ cm}^{-1}$), alargamiento $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos, cetonas, amidas o quinonas ($1733-1710\text{ cm}^{-1}$), d N-H de amidas primaria ($1667-1655\text{ cm}^{-1}$), flexión asimétrica CH_3 (1463 cm^{-1}) y señales asociadas a vibraciones del enlace C-O ($1276-1260\text{ cm}^{-1}$) y las vibraciones C-O-C de ésteres ($1094-1074\text{ cm}^{-1}$), al igual que en el extracto $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$, se observa mayor complejidad estructural con un mayor carácter aromático (Fig. 3).

El análisis a través de $^1\text{HRMN}$ la cantidad de fragmentos moleculares en relación a los extractos CH_2Cl_2 y $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ aumentó considerablemente, lo cual puede estar relacionado con el aumento en la complejidad estructural de los compuestos orgánicos presentes en dicho extracto, destaca la presencia de protones asociados grupos funcionales con oxígeno y la presencia de protones asociados a estructuras aromáticas. Las señales de los protones asociados a algunos grupos funcionales con oxígeno (C-CH-CO-R , $\text{R-CH}_2\text{-O-R}$) y algunos asociados a estructuras aromáticas (Fig. 3).

Relaciones entre las señales observadas para los diferentes extractos de las muestras

El cuadro 3 muestra los valores de las relaciones CH_3/CH_2 , $\text{CH}_2\text{OR}/\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ y alifáticos/aromáticos de cada una de los extractos obtenidos. Donde se destaca, basado en las relaciones metilos/metilénicos, la presencia de cadenas alifáticas largas, con pocas ramificaciones y estas ramificaciones en su mayoría están en los compuestos orgánicos extraídos con la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$, a excepción de la muestra MFCA2, donde los valores más altos de la relación CH_3/CH_2 , se observan en el extracto CH_2Cl_2 , lo cual estaría relacionado con las características químicas y estructurales de los de los AH presentes en las muestras.

La relación alifáticos/aromáticos presentó inconsistencias en las diferentes muestras debido a la ausencia de señales asociadas a protones en estructuras aromáticas en algunos extractos, sin embargo, en los extractos donde fue posible obtener esta relación se observa un fuerte carácter aromático, el cual fue independiente del solvente utilizado.

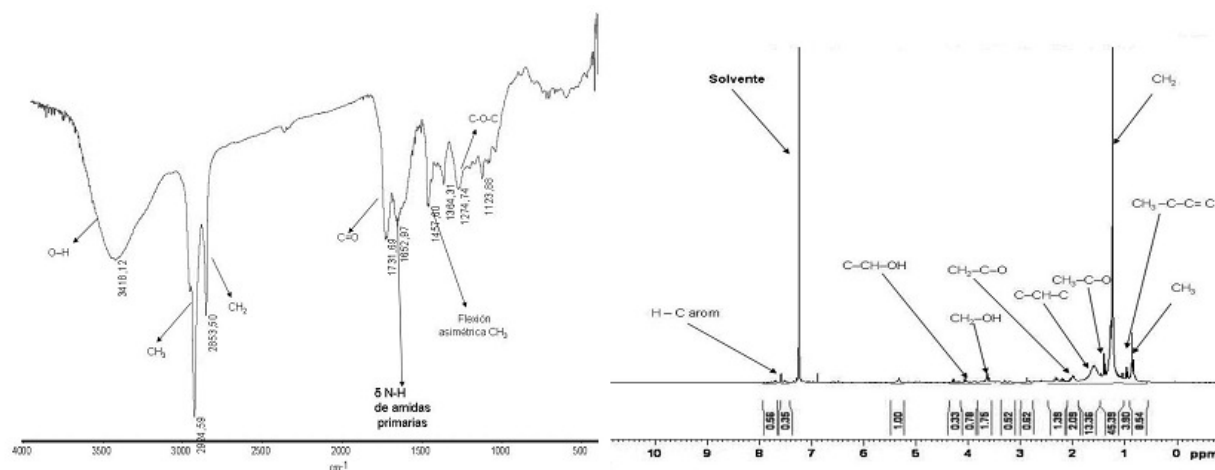


Figura 3 Espectro de IRFT y $^1\text{HRMN}$ del extracto con CH_3OH . Muestra MFAC2.

El carácter polar de los extractos sugerido en función de los grupos funcionales presentes en la materia orgánica extraída, tales como carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), alcoholes o fenoles ($\text{O}-\text{H}$), ácidos (COOH), presencia de grupos funcionales de amidas en sus moléculas, y también estructuras aromáticas y alifáticas, indican la capacidad de interacción de los ácidos húmicos con compuestos orgánicos con grupos funcionales tanto polares como no polares.

La relación $\text{CH}_2\text{OR}/\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ no presentó grandes variaciones en el extracto CH_2Cl_2 , donde se ubica en un intervalo entre 0,05 – 0,02, a excepción de la muestra MFAC2 en donde la relación antes mencionada tiene un valor de 0,07 lo cual indica que este extracto presenta un mayor contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno en relación al mismo extracto de las demás muestras estudiadas.

Los extractos de $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{OH}$ se encuentran en un intervalo entre 0,07-0,03, excepción de las muestras MFAC2, Piji-B y Piji-Núcleo donde se ubica alrededor de 0,1 siendo mucho mayor que para las demás muestras. Lo cual indica que este extracto presenta un mayor contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno en relación al mismo extracto de las demás muestras estudiadas.

Los extractos CH_3OH se encuentran en un intervalo entre 0,08-0,04, sin embargo las muestras MFE1 y MFE2 exhiben los valores mas altos para la relación $\text{CH}_2\text{OR}/\text{CH}_3 + \text{CH}_2$, los cuales pueden atribuirse a que los compuestos orgánicos que se encontraban interactuando con los AH presentan un fuerte carácter polar con una gran cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno.

De manera general, la relación $\text{CH}_2\text{OR}/\text{CH}_3 + \text{CH}_2$, no presentó una tendencia definida al aumentar la polaridad de los extractos, sino que por el contrario presenta una serie de fluctuaciones y se pueden ubicar dentro de ciertos intervalos en cada uno de dichos extractos y la presencia de valores fuera de los intervalos mencionados para algunas muestras.

Comparación entre los espectros de los AH y los extractos

Los espectros (IRFT, $^1\text{HRMN}$) de los AH de los suelos del Cuadro 1, presentados en trabajos anteriores (López *et al.*, 2003; 2004), al ser comparados con los obtenidos para los diferentes extractos de acuerdo al Cuadro 2, presentan características diferentes en cuanto a la definición de las señales obtenidas por IRFT o $^1\text{HRMN}$. Como se puede observar en la Figura 4, para los AH del suelo denominado MFAC2, en el IRFT, no se distinguen las señales correspondientes a los grupos metílicos o metilénicos, los cuales son claramente definidos en el IRFT del extracto con metanol (Fig. 3). Por otra parte, los grupos carbonilos son mejor definidos en los AH en comparación al extracto con metanol. De igual manera los $^1\text{HRMN}$, corroboran lo obtenido por IRFT, donde los extractos orgánicos tienen una mayor proporción de grupos alifáticos, en comparación a los aromáticos (Fig. 3) en comparación a los AH, donde la tendencia es contraria (Fig. 4). Estos resultados sugieren que los compuestos extraídos, probablemente son compuestos lipídicos del tipo saturados, ácidos grasos, mientras que los componentes con un alto contenido de grupos funcionales con oxígeno, corresponden a parte de la estructura de los AH. Resultados similares fueron obtenidos para los diferentes extractos en comparación a los AH.

Los resultados presentados indican la capacidad de los ácidos húmicos para sorber sustancias orgánicas de diferente polaridad, tal como lo demuestran las características espectroscópicas de los materiales extraídos utilizando solventes o mezclas de solventes con diferente grado de polaridad.

De acuerdo a Kelleher y Simpson (2006), los principales componentes asociados a los AH son proteínas, carbohidratos, biopolímeros alifáticos y lignina, sugiriendo que una gran cantidad de componentes orgánicos definidos operacionalmente como material húmico en suelos, corresponden a una mezcla compleja de biopolímeros de plantas y de origen bacteriano y sus productos de degradación. Estos componentes que son sorbidos a las sustancias húmicas, son separados junto con estas por métodos convencionales como los tratamientos ácido-base, y estas interacciones SH-componente orgánico, pueden ser eliminadas utilizando otros tipos de extracciones, como lo indican los resultados presentados.

Este tipo de trabajo es de importancia en estudios ambientales, ya que demuestran la sorción de estructuras orgánicas por los ácidos húmicos. Sin embargo, a partir del análisis espectroscópico no es posible determinar el origen (natural o antrópico) para estos compuestos, para lo cual se requieren estudios utilizando otras técnicas orgánicas como cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

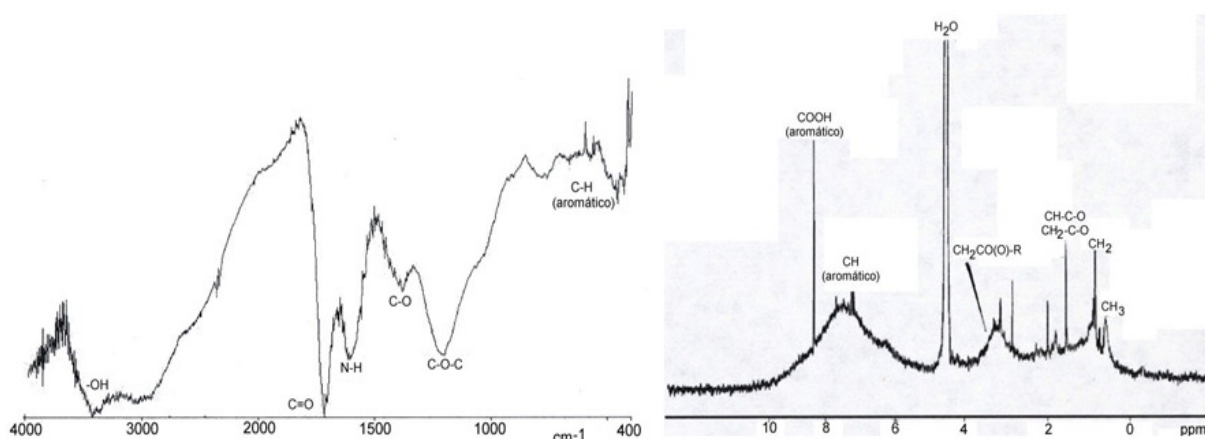


Figura 4. Espectros de IRFT y 1 HRMN de los ácidos húmicos de suelos. Muestra MFAC2.

Cuadro 3. Relaciones entre los grupos funcionales observados en los extractos CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ y CH_3OH de las muestras estudiadas.

Muestras	Extracto	CH_3/CH_2	$\text{CH}_2\text{OR}/ \text{CH}_3 + \text{CH}_2$	Alifáticos/ Aromáticos
MFE2	CH_2Cl_2	0,36	0,05	0,008
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$	0,41	0,07	----
	CH_3OH	----	4,54***	----
MFE1	CH_2Cl_2	0,18	0,016	----
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$	0,36	0,038	0,020
	CH_3OH	0,21	0,69	----
MFC2	CH_2Cl_2	0,22	----	----
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$	0,25	0,03	----
	CH_3OH	0,10	0,04	0,007

Cuadro 3. Relaciones entre los grupos funcionales observados en los extractos CH₂Cl₂, H₂Cl₂ – CH₃OH y CH₃OH de las muestras estudiadas..... continuación

Muestras	Extracto	CH ₃ /CH ₂	CH ₂ OR/ CH ₃ + CH ₂	Alifáticos/ Aromáticos
MFC5	CH ₂ Cl ₂	0,18	0,0198	----
	CH ₂ Cl ₂ – CH ₃ OH	0,30	0,029	----
	CH ₃ OH	0,19	0,08	0,014
MFAC2	CH ₂ Cl ₂	0,23	0,073	0,008
	CH ₂ Cl ₂ – CH ₃ OH	0,16	0,12	0,0045
	CH ₃ OH	0,19	0,08	0,037
PIJI-A	CH ₂ Cl ₂	---	---	----
	CH ₂ Cl ₂ – CH ₃ OH	0,24	0,038	0,008
	CH ₃ OH	0,19	0,073	0,024
PIJI-B	CH ₂ Cl ₂	0,138	----	----
	CH ₂ Cl ₂ – CH ₃ OH	0,38	0,104	0,0043
	CH ₃ OH	0,32	0,079	0,0041
PIJI-Núcleo	CH ₂ Cl ₂	0,32	0,018	0,006
	CH ₂ Cl ₂ – CH ₃ OH	0,34	0,094	0,014
	CH ₃ OH	0,15	0,081	0,007

CONCLUSIONES

La extracción fue efectiva para todos los solventes utilizados (CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – CH₃OH y CH₃OH), basado en la presencia de estructuras orgánicas que pudieron ser analizadas por IRFT y ¹HRMN

Las posibles estructuras orgánicas encontradas, posible reflejo de compuestos orgánicos específicos, en los extractos obtenidos poseen un fuerte carácter aromático, el cual fue independiente del solvente utilizado.

Los análisis de IRFT de las estructuras orgánicas presentes en extractos obtenidos de las diferentes muestras de ácidos húmicos, demostraron que las mismas poseen un predominio de grupos funcionales con oxígeno, como carbonilo (C=O), alcoholes o fenoles (O-H), ácidos (COOH), presencia de grupos funcionales de amidas en sus moléculas y también estructuras aromáticas y alifáticas, las cuales son responsables de la gran facilidad y habilidad que tienen las sustancias húmicas para interactuar con compuestos orgánicos de diferente origen.

Los espectros de ¹HRMN corroboraron la presencia de los grupos funcionales observados a través de IRFT y indican la presencia de grupos funcionales que no observables en los análisis de IRFT debido a la complejidad de la mezcla de estructuras orgánicas extraídas con los diferentes solventes y mezcla de solventes la cual causa solapamiento de diferentes bandas, lo que imposibilita la observación de las mismas.

Los compuestos orgánicos extraídos presentan cadenas alifáticas poco ramificadas y gran extensión, la presencia de múltiples grupos funcionales con oxígeno y la presencia de estructuras aromáticas monocíclicas y policíclicas, siendo en los extractos CH₃OH donde se pudo efectuar la correlación entre alifáticos y aromáticos.

La comparación de los espectros (IRFT y ¹HRMN) de los AH, con los obtenidos para los diferentes extractos, indica que los compuestos extraídos son de estructuras más sencillas respecto a los AH a los cuales están asociados.

AGRADECIMIENTO

Los autores presentan su agradecimiento al CDCH de la UCV por el financiamiento otorgado mediante el proyecto 03.00.5801/2005.

LITERATURA CITADA

- Benzo, D.** 2005. Interacción entre ácidos húmicos con compuestos orgánicos y metales de origen antrópico. Trabajo de Grado de Maestría, Postgrado en Geoquímica. Facultad de Ciencias, Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 111 p.
- Bollag, J.M., C.J. Myers. Y R.D. Minard.** 1992. Biological and chemical interaction of pesticides with soil organic matter. *Science Total Environmental*. Vol 12: 205-217.
- García, B., J.L. Mogollón, L. López, A. Rojas. y C. Bifano.** 1994. Geochemical study of humic and fulvic acids isolated from sediments of a contaminated tropical river, Venezuela. *Chemical Geology* Vol. 118: 271-287.
- Huang, W., P. Peng, Z. Yu. y J. Fu.** 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*. Vol. 18: 955-972.
- Huber, O y F. Guanches.** 1987. Flora y vegetación del área de Los Pijiguaos, Distrito Cedeño, estado Bolívar. Informe Interno. Convenio MARNR-Bauxiven, 57 p.
- Kang, S. y B. Xing.** 2005. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humans. *Environmental Science and Technology* Vol. 39: 134-140.
- Kelleher, B.P. y A.J. Simpson.** 2006. Humic substances in soils: Are they really chemically distinct. *Environmental Science and Technology* Vol. 40: 4605-4611.
- Liu, Z. C. Lee.** 2007. The role of organic matter in the sorption capacity of marine sediments. *Marine Chemistry*. Vol. 105: 240-257.
- López, L., S. Lo Mónaco. y B. Méndez.** 2003. Caracterización de la materia orgánica extraída de suelos por diferentes técnicas. *Revista de la Facultad de Agronomía. Universidad Central de Venezuela*. Vol. 29: 257-284.
- López, L., S. Lo Mónaco. y A. Gann.** 2004. Caracterización de ácidos húmicos extraídos de suelos de diferentes regiones de Venezuela. *Revista de la Facultad de Agronomía. Universidad Central de Venezuela*. Vol. 30: 63-77
- Mafra, A.L., N. Senesi, G. Brunetti, A.A.W. Niklós. y A.J. Melfi.** 2007. Humic acids from hydromorphic soil of the upper Negro river basin, Amazonas: Chemical and spectroscopic characterization. *Geoderma*. Vol. 138: 170-176.
- Meléndez, W., L. López, J.L. Mogollón, A. Rojas. y C. Bifano.** 1990. Estudio de las características químicas de los ácidos húmicos de sedimentos fluviales en un río tropical. *Interciencia*. Vol. 15: 501-506
- Nam, K. y J.K. Kim.** 2002. Role of humic substances and humin in the bioavailability of phenanthrene aged in soil. *Environmental Pollution*. Vol. 118: 427-433.
- Perminova, I.V., N.Y. Grechishcheva, D.V. Kovalevskii, A.V. Kudryavtsev, V.S. Petrosyan. y D.N. Matorin.** 2001. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances relates to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*. Vol. 35: 3841-3848.
- Ping, L., Y. Luo, L. Wu, W. Qian, J. Song, P. Christie.** 2006. Phenanthrene adsorption by soils treated with humic substances under different pH and temperature conditions. *Environmental Geochemistry and Health*. Vol. 28: 189-195.
- Schnitzer, M. y S.U. Khan.** 1978. *Soil Organic Matter: Developments in Soil Science*. Elsevier Publishing Company 319 pp.
- Shan, X.Q., J. Lian. y B. Wen.** 2002. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. *Chemosphere*. Vol. 47: 701-710.
- Xu, D., S. Zhu, H. Chen. y F. Le.** 2006. Structural characterization of humic acids isolated from typical soils in China and their adsorption characteristics to phenanthrene *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 276: 1-7.
- Yang, J.Y., X.E. Yang, Z.L. He, J.L. Shentu. Y P.J. Stoffella.** 2006. Effects of pH, organic acids and inorganic ions on lead desorption from soils. *Environmental Pollution*. Vol. 143: 9-15.