

5. ANTECEDENTES

5.1 Procesos Aplicados para el Tratamiento de Residuos Acuáticos con Metales Pesados

Los metales pesados se encuentran entre los principales compuestos tóxicos presentes en las aguas residuales provenientes de las descargas industriales, los cuales debido a que no pueden degradarse, deben ser inmovilizados o removidos durante los procesos de tratamiento (Tebbutt, 1999; Ochoa y cols., 2001).

Antes de iniciar o aplicar un tratamiento para la remoción de metales, es importante conocer su comportamiento, el cual es determinado por su forma química en vez de su concentración total. Debido a lo cual, es importante introducir y comprender el término de la especiación química ya que de ello dependerán parámetros como su solubilidad, reactividad y biodisponibilidad, y con ello poder establecer cual elemento o especie elemental podría ser importante para el cuidado de la salud y el medio ambiente (Ulrich, 1987).

Un ejemplo de ello se tiene en los compuestos del cromo (VI), cuyo comportamiento en el medio ambiente depende de su estado de oxidación. En su estado de oxidación (VI), es tóxico para una gran variedad de organismos terrestres y acuáticos y presenta movilidad en los sistemas suelo/agua, mucho más que el estado de oxidación de cromo (III) el cual es considerado la forma más estable y menos tóxica (Losi y cols., 1994).

En general son tres los principales mecanismos y/o procesos que se involucran en el tratamiento de aguas y aguas residuales para evitar la contaminación ambiental (Tebbutt, 1999):

1. Procesos Físicos. Dependen esencialmente de las propiedades físicas de los residuos por ejemplo: la gravedad específica, la viscosidad, el tamaño de partícula, entre otros. Ejemplos típicos de este tipo de

procesos son el cernido, sedimentación, filtración y transferencia de gases.

2. Procesos Químicos. Dependen de las propiedades químicas de una impureza o de las propiedades químicas de los reactivos añadidos. Ejemplo de estos mecanismos son la coagulación, precipitación e intercambio iónico.
3. Procesos Biológicos. Utilizan reacciones bioquímicas para remover impurezas solubles o coloidales, generalmente orgánicas. Aunque también se ha reportado su uso para la remoción de metales.

En algunas situaciones, un procedimiento de tratamiento sencillo podría ofrecer el cambio de composición deseada pero en la mayoría de los casos se hace necesario combinar varios procesos a la vez (Tebbutt, 1999).

De acuerdo a los antecedentes revisados, se presentan a continuación las principales tecnologías propuestas para la remoción y recuperación de metales a nivel industrial.

5.1.1 Procesos Físicos

Dentro de estas tecnologías están las que utilizan mecanismos físicos como la adsorción. El principio de esta tecnología es la acumulación de sustancias disueltas en una solución sobre la superficie de una partícula de adsorbente. Debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie, los mejores adsorbentes tienen una estructura altamente porosa que hacen que la relación área de superficie/volumen sea muy grande. El adsorbente más popular es el carbón activado el cual es producido de madera o fuentes de fibra vegetal (Tebbutt, 1999). La ventaja del carbón activado es que puede ser usado directamente en el residuo sin un tratamiento previo, siendo considerado un método eficiente, económicamente redituable aunque no específico (Kadirvelu y Namasivayam, 2003).

Varios modelos de adsorción para cationes y aniones sobre algunas superficies se han desarrollado considerando variaciones en parámetros como el pH, tipo de adsorbente, concentración del adsorbato, tiempo y fuerza iónica (Santos y De Oliveira, 2003). Se recomienda que al usar este proceso físico se preste atención a la presencia de iones cianuro en la solución ya que al formar complejos con los iones metálicos, la capacidad de adsorción de estos se ve disminuida (Bose y cols., 2002).

Otros materiales utilizados empleando esta tecnología son: fibras como la lana, prensado de la aceituna, agujas de pino, cáscaras de almendras y aserrín los cuales se han utilizado con buenos resultados para la remoción de cromo (VI) (Dakiky y cols., 2002).

Dentro de esta clasificación se encuentran también las resinas de intercambio iónico las cuales tienen la capacidad de intercambiar un ion presente en su estructura por otro ion en solución. Los materiales de intercambio iónico sintético tienen una capacidad mayor de intercambio que los materiales naturales, con una alta selectividad (Tebbutt, 1999). El desarrollo de resinas con nuevos grupos funcionales ha expandido el uso potencial de los procesos de intercambio iónico. Aplicando un diferente grupo funcional dentro de la columna tradicional del polímero estireno/divinilbenceno, vuelven a esta tecnología una opción redituable para la remoción de metales en aguas residuales. Totura (1996) reportó el uso del grupo funcional del ácido fosforoso (ácido difosfónico) en un gran número de aplicaciones industriales.

5.1.2 Procesos Biológicos

Estas tecnologías se consideran emergentes, entre estas la más utilizada es la bioremediación (Smith y cols., 1994). La ventaja que presenta esta tecnología sobre el uso de las convencionales es su bajo costo y el uso de agentes químicos (Canty y cols., 2000).

Tradicionalmente la bioremediación se ha aplicado a compuestos orgánicos, los cuales se descomponen en compuestos menos peligrosos, generalmente bióxido de carbono y agua. Los metales son elementos que no pueden ser biológicamente degradados y depende de los mecanismos de sorción, incorporación en compuestos más complejos (estabilización química del metal) y/o cambio de valencia (Wang, 2001).

El mecanismo de adsorción, involucra la transferencia de un metal de una matriz contaminada a una biomasa (Smith y cols., 1994). Desde el punto de vista cuantitativo, al parecer el principal mecanismo para esta tecnología es la unión del metal en la superficie de la pared celular, reteniéndose allí la mayor cantidad de éste. Este mecanismo ocurre tanto en células vivas (biomasa activa) como en muertas (biomasa inactiva). Sin embargo, se dice que son las células muertas las que adsorben una mayor cantidad de metales debido a que los efectos de toxicidad asociados con la ingesta activa no producen complicaciones (Skowronski y cols., 2001).

Para que los procesos de biosorción sean económicamente atractivos deben tener alta capacidad de retención específica de metal, ser de disposición rápida y fácilmente producidas de fuentes baratas, estables en un amplio rango de temperatura (T) y potencial de hidrogeno (pH) y ser reusables (Torma y Apel, 1991).

También, dentro de la utilización de biomasa inactiva esta la proveniente del reciclado de residuos de las industrias agrícolas, pesquera y de alimentos para la preparación de geles de ácidos péctico o algínico, polisacáridos de naturaleza ácida contenidos en naranjas y algas marinas café, respectivamente y de quitosano, un polisacárido de naturaleza básica producido de conchas de cangrejos, camarón, langosta y otros crustáceos (Inoue, 1999).

La biomasa activa se compone de microorganismos como bacterias, algas, hongos y levaduras, los cuales tienen sitios de unión específicos en su

pared celular por lo que permiten uniones selectivas de las diferentes especies de metales estudiadas (Godlewska-Zylkiewicz, 2001).

Un mecanismo importante que se utiliza con este tipo de biomasa, es la bio-reducción de cromo (VI) a cromo (III). Esta reducción se puede dar ya sea por la acción directa de la bacteria o por la producción de sulfuro (Higgins y cols., 1995). Las bacterias que se han utilizado para la remoción de cromo VI son del genero *Bacillus* (Camargo y cols., 2003), *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Aeromonas*, *Arthrobacter*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus* y *Sarcina*, las cuales pueden llevar a cabo la reducción del cromo VI ya sea bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas dependiendo de la especie en cuestión y de las condiciones de crecimiento (Torma y Apel, 1991). En el proceso de reducción del cromato llevado a cabo por bacterias, un gran número de compuestos han demostrado que actúan como donadores de protones entre ellos están el acetato, butirato, glucosa, succinato y etilenglicol. La mayoría de esta reducción ocurre durante la fase exponencial del crecimiento (Torma y Apel, 1991).

5.1.3 Procesos Químicos

Dentro de los procesos químicos empleados para el tratamiento de aguas residuales se encuentra la neutralización, reacciones de óxido-reducción, precipitación de metales, coagulación y floculación y la desinfección (Alley, 2000).

Para la remoción de metales, el proceso más utilizado es la precipitación química, debido a su accesibilidad, sencillez; pero presenta varias desventajas (Patterson, 1987; Blais y cols., 1999; Zhang y cols., 2000). Entre las desventajas se encuentra su falta de selectividad, el uso de agentes químicos y que además genera un residuo el cual requiere disposición final (Patterson, 1987).

Los metales se encuentran disueltos, en forma de cationes o aniones. Los cationes son formas cargadas positivamente de los elementos los cuales pueden ser precipitados como una sal insoluble en condiciones óptimas de pH, y pueden ser transformados a hidróxidos o sulfuros insolubles, ejemplos cobre, hierro, plomo entre otros. Mientras que los aniones están cargados negativamente, los cuales pueden ser precipitados por cationes o ser convertidos a cationes por medio de reacciones de oxidación antes de la precipitación, como ejemplos de estos aniones se encuentran los cromatos y permanganatos (Alley, 2000). Generalmente, la precipitación de metales puede llevarse a cabo en forma de sulfuros, silicatos e hidróxidos, sin embargo, la llevada a cabo como hidróxidos es el método estándar que permite tanto la neutralización del residuo como la reducción de su solubilidad (<http://www.hoffland.net/src/tks/3.xml>).

Por otra parte, el cromo se encuentra como ion cromato (anión), el cual necesita ser reducido antes de aplicarle algún procedimiento para su precipitación (<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec622.htm>). La eficiencia es afectada por varios factores entre ellos se encuentran el pH, potencial de óxido-reducción (Eh), temperatura, tipo de agente precipitante, velocidad y tiempo de agitación, agentes acomplejantes, entre otros (Esmaeili y cols, 2005).

El pH y el potencial de óxido-reducción, afecta tanto la eficiencia de la reducción como la precipitación de los iones de cromo, por lo que estos parámetros se consideran críticos y deben ser ajustados cuidadosamente. Ya que por una parte, el cromo VI debe ser reducido a cromo III antes de precipitarse y esto se lleva a cabo a pH ácidos y en medios reductores ($Eh < 0$) (<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec622.htm>), pero además es un anfótero por lo que su precipitación se obtiene aumentando el valor de pH con un material alcalino, en un rango de 7 a 10, en donde el ion en solución encuentra su punto más insoluble y precipita (Esmaeili y cols, 2005).

La temperatura y la agitación (tiempo y velocidad) son otros factores a considerar ya que tienen influencia tanto en el proceso de reducción como en el de precipitación, afectando el establecimiento del equilibrio químico del sistema así como la cristalización y el crecimiento de los cristales (Alley, 2000).

Con respecto al tipo de agente precipitante, se tiene que en diversos estudios y procesos tecnológicos se han utilizado una amplia gama de éstos como cal viva, óxido de magnesio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, urea, fosfatos, algunas sales de hierro, entre otros. Las condiciones de precipitación se establecen dependiendo de la forma química del precipitado, del volumen de los residuos a tratar, de los costos y de la finalidad que persigue el proceso (como la recuperación de metales valiosos) (Palmer y Wittbrodt, 1991; Carter, 1995; Landgrave, 1995; Rodríguez-Piñeiro y cols, 1998; Wang, 2001; Blowes, 2002; Baig y cols, 2003 <http://www.nmfrc.org/bluebook/sec622.htm>; <http://www.finishing.com/402/94.shtml>). En estudios realizados por Esmaeili y cols (2005), se comparó el efecto del óxido de magnesio, hidróxido de calcio y de sodio en el proceso de precipitación y se observó que éstos compuestos tenían efecto tanto en la velocidad de precipitación como en el volumen producido del precipitado y su calidad. Concluyendo que el mejor agente precipitante es el óxido de magnesio.

La presencia de especies orgánicas e inorgánicas distintas del hidróxido, que son capaces de formar especies solubles con los iones metálicos, aumenta la concentración total residual de metales. Dos agentes acomplejantes inorgánicos que dan por resultado muy elevadas concentraciones residuales metálicas son los cianuros y el amoníaco (AWWA, 2002).

Los efectos de la coprecipitación sobre los agentes floculantes adicionados para ayudar en la sedimentación del precipitado pueden también jugar un papel importante para reducir la concentración residual real (AWWA, 2002).

Se ha probado la efectividad de las tecnologías arriba mencionadas a nivel industrial, pero mediante la realización de modificaciones y a partir de algunas consideraciones técnicas podrían implementarse para ser utilizadas a escalas de volúmenes más pequeños sin que con ello se sacrifique la efectividad del método. Además, sería una oportunidad para llevar a cabo la minimización de residuos que no impliquen altos costos y que reduzcan la producción de los mismos así como favorezcan la salud de quienes los manejan y el cuidado al medio ambiente.

5.2 Importancia Analítica de los Diagramas Eh-pH (Diagramas de *Pourbaix*)

La química electroanalítica comprende un grupo de métodos analíticos cuantitativos que se basan en las propiedades eléctricas de una solución cuando forma parte de una celda electroquímica (Skoog y Leary, 1992).

Una celda electroquímica, consiste de dos conductores llamados electrodos, los cuales llevan a cabo una reacción química espontánea para generar electricidad. Para llevarse a cabo lo anterior, un agente químico debe ser oxidado (transferencia de electrones) y el otro debe ser reducido (ganancia de electrones). Los dos no pueden estar en contacto debido a que los electrones fluirían directamente del agente reductor al agente oxidante. En lugar de eso, estos agentes están separados físicamente y los electrones son forzados a fluir a través de un circuito externo para ir de un reactante a otro. Además, para mantener la electronegatividad de la celda y que esta trabaje, las dos soluciones son unidas a través de un puente de sal, el cual consiste de una solución saturada de cloruro de potasio o algún otro electrolito (Skoog y Leary, 1992).

Desde el punto de vista termodinámico, el potencial de la celda puede relacionarse con la ecuación de Nernst. En donde puede mostrarse que el

cambio en la energía libre (ΔG) para una reacción de celda (el cual es el trabajo máximo obtenido a temperatura y presión constante) es dado por:

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K \text{ (ecuación 1)}$$

donde: R es la constante de los gases $8.3145 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y T es la temperatura en grados kelvin, el término \ln es logaritmo en base e. Esta relación nos dice que la magnitud de la energía libre para el sistema depende de que tan lejano se encuentre del estado de equilibrio.

Se puede relacionar el potencial de celda (E_{celda}) con la energía libre de la reacción con la siguiente ecuación:

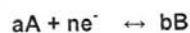
$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \text{ (ecuación 2)}$$

donde: F es la constante de Faraday ($96485 \text{ coulombs por mol de electrones}$) y n es el número de moles de electrones asociados con el proceso de reducción/oxidación.

Al relacionar las ecuaciones 1 y 2, se tiene el siguiente rearrreglo:

$$E_{\text{celda}} = -\frac{RT \ln Q}{nF} + \frac{RT \ln K}{nF}$$

Ahora bien, para la reacción:



si, se considera que la constante de equilibrio K esta dada en función de las actividades de las especies participantes no de sus concentraciones molares y que el valor de Q no es una constante ya que cambia continuamente hasta que la reacción llega al equilibrio, entonces se tiene:

$$E_{\text{celda}} = \frac{RT \ln K}{nF} - \frac{RT \ln \left(\frac{A_B^b}{A_A^a} \right)}{nF}$$

El primer término de la ecuación es una constante llamada el potencial de electrodo estándar (E^0):

$$E^0_{\text{celda}} = \frac{RT \ln K}{nF}$$

si se sustituye en la ecuación anterior:

$$E_{\text{celda}} = E^0 - \frac{RT \ln \left(\frac{A_B^b}{A_A^a} \right)}{nF}$$

La ecuación expresada arriba se denomina *Ecuación de Nernst*.

Igualmente, el potencial de la celda (E) completa se obtiene restando los potenciales de cada una de las medias celdas:

$$E_{\text{celda}} = E_+ - E_-$$

Una expresión más general:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Donde: E_+ es el potencial del electrodo unido a la terminal positiva del potenciómetro y E_- es el potencial del electrodo unido a la terminal negativa.

El potencial de cada media celda (escrito como una reducción) es gobernado por la ecuación de Nernst y el voltaje para la reacción completa es la diferencia entre los potenciales E de las dos medias celdas (Harris, 1991).

5.2.1 Definición y Construcción de los Diagramas Eh-pH (Diagramas de Pourbaix).

Son diagramas de fase electroquímicos, los cuales se usan para definir las regiones de estabilidad para las fases de un sistema dado, definido por un conjunto de reacciones de media celda y se construyen sobre la base de la región de estabilidad del agua líquida. Las áreas de estabilidad se presentan en función del pH y escala de potencial electroquímico.

Estos diagramas representan un método conciso y conveniente de presentar el equilibrio heterogéneo, tan necesario en la interpretación de los procesos químicos que están involucrados en diversos campos de la química analítica, ciencia de la corrosión, geología y metalurgia extractiva. Los geoquímicos han utilizado estos métodos gráficos para mostrar condiciones de estabilidad en procesos de mineralización hidrotérmica, mientras que a los hidrometalurgistas, cuyo interés recae en la inestabilidad y la descomposición hidrotérmica de los minerales, les permite el estudio del equilibrio heterogéneo involucrado en la disolución de una fase sólida o la precipitación de un constituyente en solución.

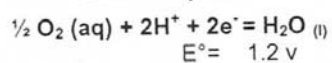
La forma más simple de estos diagramas, los cuales se conocen también como diagramas de *Pourbaix*, se basan en un sistema químico de solución de un elemento en agua, por ejemplo el sistema cromo - agua. El sistema puede contener varios tipos de especies, tales como iones disueltos, óxidos condensados, hidróxidos, óxidos, entre otros. El diagrama muestra las áreas de estabilidad de estas especies en las coordenadas de potencial redox-pH (Outokumpu HSC Chemistry for Windows, 1999).

Generalmente, el eje del potencial redox (Y) se basa en la escala del electrodo de hidrógeno estándar (SHE, por sus siglas en inglés). El potencial redox del sistema representa su habilidad para cambiar electrones: $Eh > 0$ (potencial alto), aquí el sistema quita electrones de la especie; $Eh < 0$ (potencial bajo), el sistema suministra electrones a la especie. El otro eje del diagrama (X) es el pH, el cual describe la habilidad del sistema para suministrar protones (H^+) a las especies: $pH < 7$, condición ácida, la concentración de los protones es alta, $pH > 7$, condición cáustica, la concentración de protones es baja (Outokumpu HSC Chemistry for Windows, 1999).

5.2.2 Procedimiento General para la Construcción de los Diagramas Eh-pH.

Se inicia graficando la región de estabilidad electroquímica del agua líquida, la cual es descrita por las siguientes reacciones de media celda (Deltombe,y cols, 1974):

Límite superior



$$E^\circ = 1.2 \text{ v}$$

$$E^\circ = \frac{-\Delta G}{ZF} = \frac{-56.7 \text{ kcal}}{(2)(23.06 \text{ kcal/volt equiv})} \quad E_h = 1.29 - 0.059 \text{ pH}$$

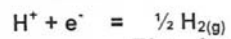
Donde:

ΔG es el cambio de energía libre de la reacción,

F es la constante de Faraday y

Z es el número de electrones involucrados en la reacción.

Límite inferior



$$E^\circ = 0 \text{ v}$$

$$E^\circ = \frac{-\Delta G}{ZF} = 0 \text{ (por convención)} \quad E_h = -0.059 \text{ pH}$$

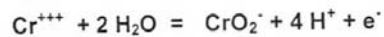
Graficando dentro de las coordenadas las ecuaciones anteriores se define la región de estabilidad del agua líquida.

Procedimiento General para Construir un Diagrama Eh-pH a Partir de Datos Teóricos, para el Sistema Cr-H₂O, a (actividad) = 0.019 M y una T de 25°C

I. Balance de las reacciones de media celda

- Se establecen los productos de reacción de media celda y balance de los elementos
- Se realiza el balance de O₂ con H₂O
- Se realiza el balance de hidrógeno con H⁺
- Se realiza el balance de cargas con electrones

Ejemplo de sustancia disuelta considerada



Ejemplo de sustancia sólida considerada



II. Se establecen todos los compuestos y especies acuosas que serán consideradas, junto con los valores correspondientes de energía libre (ΔG) estándar de formación: Se ordenan en valencia creciente con su ΔG enseguida, las cuales se muestran en la Tabla 1.

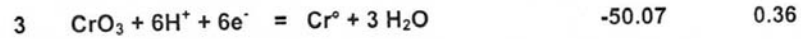
III. Se eliminan las fases sólidas inestables. Las ecuaciones que describen las reacciones de media celda para cada una de las especies sólidas son las siguientes:

No.	Ecuaciones	ΔG (kcal/mol)	E° vs SHE (v)
1	$\text{CrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cr}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	26.49	-0.57
2	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^\circ + 3 \text{H}_2\text{O}$	90.46	-0.65

Tabla 1. Substancias Sólidas y Disueltas Consideradas para la Construcción de un Diagrama Eh-pH para un Sistema Cromo-Agua, T= 25° C; a = 0.19 M

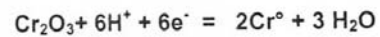
Substancias Sólidas		
Número de oxidación (z)		ΔG (kcal/mol)
0	Cr	0
+3	Cr ₂ O ₃	-260.53
+6	CrO ₃	-120.00
Substancias Disueltas		
+3	Cr ⁺⁺⁺	-51.50
+3	CrOH ⁺⁺	-103.00
+3	Cr(OH) ₂ ⁺	-151.21
+3	CrO ₂ ⁻	-128.09
+3	CrO ₃ ⁻⁻⁻	-144.22
+6	H ₂ CrO ₄	-185.92
+6	HCrO ₄ ⁻	-181.90
+6	CrO ₄ ⁻⁻⁻	-176.10
+6	Cr ₂ O ₇ ⁻⁻⁻	-315.40

Fuente: Deltombe y cols, 1974



El criterio que se sigue para la eliminación de una fase sólida inestable consiste en seleccionar aquella línea cuya energía de activación es menor (E° , menor potencial), es decir la termodinámicamente más estable es la que prevalece y todas las demás líneas se eliminan. En este ejemplo, la ecuación número 1 es la que cumple con el menor valor de potencial (-0.57 V) y por lo tanto se elimina.

El equilibrio entonces queda de la siguiente manera:



Al aplicar la ecuación de Nernst para encontrar el valor de Eh queda la siguiente ecuación:

$$Eh = -0.65 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{a_{\text{Cr}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} a_{\text{H}^+}^6}$$

donde:

a = actividad de las especies químicas

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$$

$$a_{\text{Cr}}^2 = 1$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 1$$

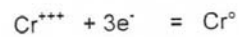
Por lo tanto el valor de Eh queda determinado por la ecuación:

$$Eh = -0.65 - 0.05916\text{pH}$$

IV. Se establece el equilibrio de las fases sólido-acuosas, a un valor de actividad determinado. Algunas reacciones que describen la media celda para una especie sólida con una disuelta, son las siguientes:

Especie acuosa considerada: Cr^{+++}

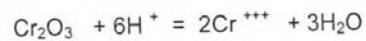
Reacción de óxido-reducción



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A_B)^b}{(A_A)^a}$$

$$E_h = -0.643$$

Reacción química



$$\Delta G = -RT \ln K \text{ en donde}$$

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$$

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\log K = \log^2 a_{\text{Cr}^{+++}} / \log^6 a_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{Cr}^{+++}} = 0.019 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.10$$

V. Construcción del Diagrama

En la Figura 1 se muestra el diagrama obtenido al graficar todos los valores de cada una de las ecuaciones. En el diagrama, se muestra la zona de estabilidad electroquímica del agua líquida con líneas punteadas.

Cabe mencionar, que este diagrama es válido únicamente en la ausencia de sustancias con las cuales el cromo puede formar complejos solubles o sales insolubles, por ejemplo el ión Cr^{++} forma complejos con aminas y cianuros, el ión Cr^{+++} forma complejos con cloruros, fluoruros, sulfatos, sales de amonio, cianuros, sulfocianuros, oxalatos y citratos, los cromatos con peróxido de

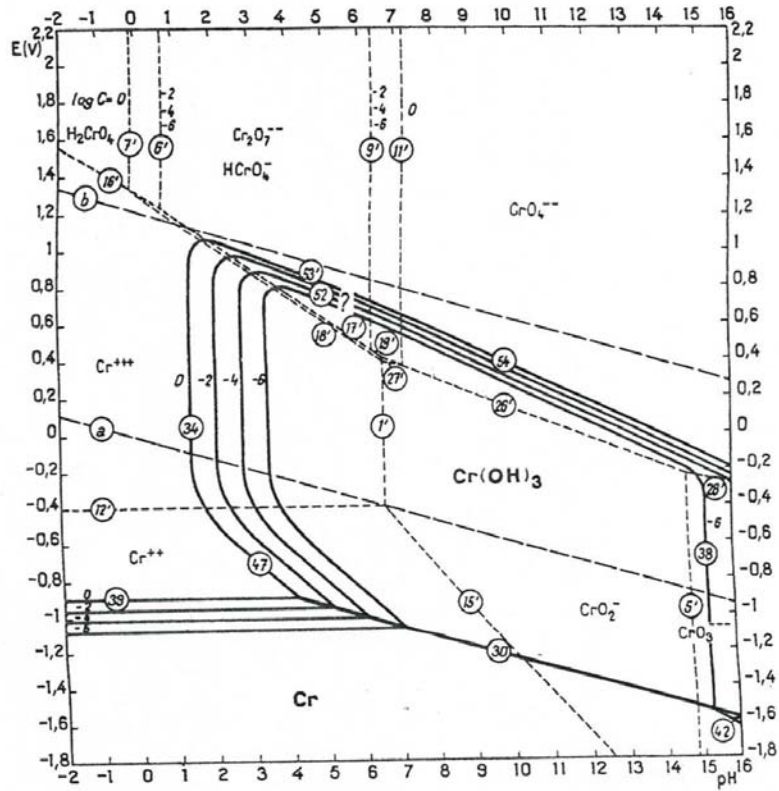


FIG. 2. Potential-pH equilibrium diagram for the system chromium-water, at 25°C.
In solutions not containing chloride.
[Figure established considering $\text{Cr}(\text{OH})_3$.]

Figura 1. Diagrama Eh-pH para el Sistema Cromo-Agua, a 25° C, en Soluciones que No Contienen Cloro
Fuente: Deltombe y cols., 1974

hidrógeno, así como los cromatos de los metales alcalinos y los férricos, cúpricos, manganosos y de magnesio son solubles (Deltombe y cols, 1974).

Como puede observarse, el traslado de los datos termodinámicos para la construcción de un diagrama, como el de *Pourbaix*, es simple pero repetitivo y tedioso. Además, a medida que aumenta la complejidad del sistema, la elaboración de los cálculos y el graficado de los datos pueden volverse un gran problema. Actualmente y debido a lo anterior, son varios los programas para computadoras propuestos para generar estos diagramas.

Uno de ellos es el programa propuesto por la compañía Finlandesa Outokumpu llamado "**Outokumpu HSC Chemistry for Windows**", el cual es un programa de equilibrio y reacciones químicas con una extensa base de datos termoquímicos.

Por último, se debe reconocer las limitaciones del uso de estos diagramas para su aplicación en problemas concretos ya sea dentro de la electroquímica teórica o aplicada. Sin embargo, estos diagramas pueden ofrecer información valiosa cuando se combinan los resultados con el trabajo experimental y con un apropiado conocimiento de la química analítica. No hay una teoría química o termoquímica universal disponible, la cual pueda sustituir totalmente el trabajo experimental en el laboratorio por modelos de cálculo meramente teóricos. Sin embargo, aun con estas restricciones y en la mayoría de los casos, los diagramas proporcionan elementos necesarios que permiten importantes conclusiones en los campos descritos con anterioridad.

5.3 Aplicación del Análisis de Superficie de Respuesta en los Procedimientos de Optimización

El objetivo de la metodología de superficie de respuesta es optimizar una o más variables de interés, lo cual se logra al determinar sus mejores condiciones de operabilidad. Para ello se utiliza un conjunto de técnicas estadísticas que permiten analizar y modelar la forma en que la variable de interés es influenciada por otras. Se pueden distinguir tres aspectos claves en esta metodología: diseño, modelo y técnicas de optimización (Box y cols. 1999).

Se necesita, por lo tanto, tener conocimientos de diseño de experimentos para poder elegir el más apropiado. Entre los diseños base más utilizados se encuentran los diseños factoriales completos o fraccionarios. Para modelar una superficie de respuesta se necesitan también conocimientos de regresión lineal múltiple, y en cuanto a la optimización, son necesarios los de álgebra lineal y de cálculo. Existe, sin embargo, software estadístico que permite un análisis sencillo de esta metodología, tal como el JMP IN, Design Expert, S-Plus, R, etcétera (Box y cols. 1999).

El grado de los modelos polinomiales usados generalmente en el análisis de superficies de respuesta permite la clasificación de los diseños; los más comúnmente usados son el modelo lineal o de primer orden y el modelo cuadrático o de segundo orden. Para estimar los parámetros de este modelo se puede utilizar el método de mínimos cuadrados. Si el modelo ajustado describe adecuadamente la función de respuesta, entonces el analizar este modelo es casi equivalente a analizar el sistema real (Box y cols. 1999).

El método de pendiente en ascenso o descenso es un procedimiento preliminar que se utiliza cuando el sistema está siendo investigado por primera vez y sirve para determinar la dirección de ascenso (o descenso) máximo a partir del centro del diseño inicial. Generalmente le sigue un ajuste de segundo

orden, es decir, es la base de una experimentación secuencial (Box y cols. 1999).

En las etapas iniciales de un experimento es posible mejorar bastante la respuesta. Se debe seleccionar una región de operabilidad, que generalmente es una subregión de toda la región de interés, y que muchas veces va cambiando conforme la investigación progresa. En esta región seleccionada se corre un diseño de primer orden para explorar la región experimental determinada antes, ajustar este modelo y si existe falta de ajuste investigar las causas posibles. Para seguir con el proceso, una vez obtenido el modelo depurado y ajustado, se procede a determinar la dirección óptima de movimiento, a partir del centro del diseño (Box y cols. 1999).

Los diseños de segundo orden son aquellos que permiten estudiar los efectos de interacción y efectos cuadráticos, aparte de los efectos lineales. Se utilizan ante la necesidad de explorar una superficie más compleja o bien cuando se tiene identificada la región de respuesta óptima y se quiere caracterizar esa superficie de respuesta. La selección de estos diseños depende de las características del problema, pero deben en general cumplir ciertos requerimientos como capacidad para realizar estimaciones eficientes de los coeficientes del modelo y medir tanto el error experimental como la posible presencia de falta de ajuste (Box y cols. 1999).

Cuando se busca un modelo de segundo orden que se ajuste a los datos, el diseño central compuesto, también llamado Box-Wilson es uno de los diseños más utilizados, por su gran flexibilidad. Se empieza con un diseño factorial o factorial fraccionario a dos niveles (conocido como la porción factorial), n_0 puntos centrales (que sirven para examinar la presencia de curvatura, dar información acerca de los efectos cuadráticos y estimar la magnitud del error experimental) y $2k$ puntos axiales o puntos estrella, de la forma: $(-\alpha, 0, \dots, 0)$,

$(\alpha, 0, \dots, 0), (0, -\alpha, \dots, 0), (0, \alpha, \dots, 0), \dots (0, 0, \dots, -\alpha), (0, 0, \dots, \alpha).$

Se tendrá por lo tanto, en total, $N = 2^k + 2k + n_0$ corridas. La distancia de los puntos axiales al origen, que se denota por α , varía según las propiedades que se desean en el diseño (Box y cols. 1999).