

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Descripción General del Trabajo

Se aplicó la metodología de superficie de respuesta para llevar a cabo la optimización de un método de precipitación química para la eliminación y/o disminución de iones cromo (VI) en solución, utilizando como factores el pH y el potencial de óxido-reducción (Eh) y como variable respuesta el cromo total remanente en la solución. Posteriormente, una vez que se obtuvieron las condiciones óptimas, se fortificaron las soluciones de cromo VI con iones hierro II, en concentraciones de 140 y 280 ppm, para observar el efecto de este último en el método optimizado. Este estudio se hizo a través de una solución control de iones cromo VI de 1000 ppm. Para el análisis estadístico de los datos se hizo uso del software JMP (versión 4.0, SAS Institute).

6.2 Procedimiento Empleado para la Remoción de Iones Cromo VI en Solución

El método de precipitación empleado en la presente investigación es el propuesto por Armour (1996), para el tratamiento *in situ* de pequeños derrames de residuos químicos. El principio de este método es la reducción en medio ácido de los iones cromo (VI) a cromo (III) para posteriormente precipitarlo como hidróxido. En el caso de los iones de cromo VI, la reducción es un proceso necesario ya que de lo contrario, éste forma complejos los cuales se comportan como aniones y no pueden formar un hidróxido insoluble (<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec622.htm>).

El paso inicial para llevar a cabo el proceso de optimización, es establecer la concentración de la solución control ideal a partir de datos obtenidos de análisis previos de residuos conteniendo iones cromo y generados en diversos departamentos de la Universidad de Sonora la cual fue de 1000 ppm. Posteriormente, se preparó la solución control de 1000 ppm para cada

uno de los tratamientos a partir de una solución madre de 10000 ppm (2.828 g de dicromato de potasio llevados aun volumen de 1L con agua demonizada) de cromo VI.

El ajuste de los valores de pH del medio se efectúo agregando ácido sulfúrico al 50%. Una vez ajustado el pH de acuerdo a los valores planteados de 1 y 3, se llevo a cabo la reducción agregando pequeñas porciones de tiosulfato de sodio sólido y agitando a 300 rpm hasta alcanzar los valores planteados de Eh (-0.400 y 1.4V). Las lecturas del valor de Eh se expresan en voltios (V) y se refieren al electrodo de hidrógeno estándar (SHE). Estas lecturas y las del pH se midieron con electrodos independientes.

Una vez hecha la reducción se procedió a llevar a cabo el proceso de precipitación. El cual se consiguió al ajustar y controlar el pH a 7, agregando pequeñas porciones de carbonato de sodio sólido. Para permitir la sedimentación del precipitado en cada uno de los tratamientos, se dejó en reposo 24 horas y después de este tiempo, se filtró a través de papel Whatman No. 5, el cual retiene partículas del orden < 5 micrómetros y con una velocidad de filtración baja.

Las soluciones remanentes se recogieron y guardaron en frascos de polietileno, previamente lavados y enjuagados con una solución de ácido clorhídrico-agua 1+3. Estas soluciones se conservaron a temperatura de refrigeración.

Encontradas las condiciones óptimas del método de precipitación (Eh 0.399 y pH de 1), se procedió adicionar los iones de hierro II a la solución control ideal de 1000 ppm de cromo VI, en las siguientes concentraciones: 280 (0.2802 g de sulfato ferroso) y 140 (0.1401 g de sulfato ferroso) ppm, las cuales corresponden a las concentraciones de hierro en los residuos provenientes del análisis de la materia orgánica en suelos realizada en el Departamento de Agricultura y Ganadería de la UNISON. Cada una de las cantidades de iones

hierro II se adicionaron a la solución control ideal de 1000 ppm antes de ajustar el pH y Eh de cada uno de los tratamientos. Después, se llevaron a cabo los procesos de reducción y precipitación, descritos previamente. Una vez aplicados ambos tratamientos, se procedió a cuantificar el cromo total, cromo (VI) y hierro total en las soluciones remanentes.

6.3 Determinaciones Analíticas

6.3.1 pH.

Se utilizó un potenciómetro marca Thermo Orion modelo 420, USA. El potenciómetro se calibró al inicio de las mediciones siguiendo las instrucciones del manual del fabricante y usando soluciones buffer de pH 4 y 7.

6.3.2 Potencial óxido-reducción.

Se utilizó un electrodo de combinación redox con conector BNC, marca ThermoOrion, USA, el cual se conectó a un potenciómetro portátil. Las lecturas se hicieron siguiendo las instrucciones del manual del fabricante y se estableció el desempeño del electrodo, utilizando la solución de Zobell's (marca Spectrum) antes de realizar cada una de las lecturas. Las lecturas obtenidas a través de esta solución, fueron referidas a la escala del electrodo de hidrógeno normal (NHE, por sus siglas en inglés) al sumarles el valor del potencial de referencia en función de la temperatura de análisis y de acuerdo a los valores proporcionados en el manual del fabricante. De tal manera que el potencial redox de la solución Zobell's es de 430 ± 5 mv a 25°C . Por lo que a cada uno de los valores obtenidos experimentalmente de potencial redox se les sumo 199 mv para referirlo a la escala NHE.

6.3.3 Análisis de Metales Totales (Cromo y Hierro).

Este análisis se llevó a cabo por espectrofotometría de absorción atómica por flama de acuerdo a lo establecido en la NMX-AA-051-SCFI-2001. Se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo 3110. El espectrofotómetro

se calibró de acuerdo a lo indicado en el manual del fabricante, utilizando una llama de aire-acetileno.

Preparación de las Muestras. Las soluciones remanentes se digirieron en ácido nítrico concentrado y se llevaron a un volumen final de 100 mL con ácido clorhídrico al 5%. Posteriormente, para realizar el análisis de los iones cromo en las muestras fortificadas con hierro, se tomaron alícuotas de 25 mL, a las cuales se les agregó cloruro de amonio en una concentración final de 2% y se ajustó a un volumen final de 100 mL.

Preparación de las Soluciones Estándares. Las soluciones de estándares se prepararon a partir de estándares certificados de 1000 ppm de cromo VI (Chromium Standard Solution Merck Brand) y hierro (solución estándar de hierro marca Spectrum), a partir de los cuales se preparó una solución madre de 50 ppm para cromo VI y de 100 ppm para hierro. A partir de estas soluciones madre se prepararon soluciones de 0.5, 1, 2, 5 y 10 ppm de cromo VI y de 2, 5, 10 y 20 ppm de hierro II. Cada una de estas soluciones se aforo con ácido clorhídrico al 5%. Las soluciones estándares de cromo que se prepararon para leer este ion en las muestras fortificadas con iones de hierro, se les agregaron 10 mL de cloruro de amonio al 20% antes del aforo final.

Cálculos: Para el cálculo de la concentración del cromo y el hierro se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración del metal (ppm)} = \frac{\text{Lectura} \times \text{Volumen de aforo}}{\text{Volumen alícuota}}$$

Al realizar los cálculos de la concentración de cromo y hierro total el valor obtenido de los blancos de digestión se restó a todas las muestras. Se efectuaron diluciones y se aplicó el factor apropiado al valor de las muestras. Todos los resultados se reportaron como metales totales en mg/L (ppm) hasta con dos cifras significativas.

6.3.4 Análisis de Cromo (VI).

Este análisis se llevó a cabo por colorimetría de acuerdo al procedimiento establecido en la NMX-AA-044-SCFI-2001. La muestra debe estar lo más clara posible, por lo que previamente debe filtrarse a través de un papel filtro de poro fino. La alícuota tomada varió de 25 a 100 mL.

Se llevó a cabo el desarrollo de color, al agregar a las muestras previamente acidificadas con ácido sulfúrico 0.2 N a pH de 1, 2 mL de difenilcarbazida y se ajustó el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm con el blanco de reactivo a cero de absorbancia. El espectrofotómetro visible-ultravioleta usado fue marca Spectronic Unicam, modelo Helios Gamma, Inglaterra.

Preparación de Estándares. La solución estándar de cromo VI se preparó a partir de una solución madre de 500 ppm (141.4 mg de dicromato de potasio en un volumen de 100 mL), de la cual se diluyó 1 mL a un volumen final de 100 mL. A partir de esta solución se prepararon soluciones de 10, 20, 40, 50, 70 y 90 ppm de cromo VI.

Cálculos: Se calculó la concentración de la muestra en μg de Cr VI a partir de la ecuación de la recta: $Y = m x + b$

Donde: m es la pendiente, b es la ordenada al origen, Y es la absorbancia y x son los μg de Cr VI. La concentración final se calcula a través de la siguiente ecuación: $\text{Cr (ppm)} = \mu\text{g de Cr VI (obtenidos en la curva)/A}$; donde: A son los mL de la muestra original.

6.3.5 Control de Calidad del Análisis de Metales Totales (Cromo y Hierro).

El material de vidrio y los recipientes de polietileno fueron cuidadosamente lavados con detergente y agua de la llave; remojados en ácido clorhídrico (1+3), agua destilada y finalmente con agua deionizada, siguiendo ese riguroso orden. El material de vidrio utilizado fue tipo A.

Con el fin de obtener resultados confiables y reproducibles durante las determinaciones analíticas, se obtuvieron los siguientes parámetros.

Límite de Detección del Instrumento: Es la concentración equivalente a una señal debida al analito, la cual es igual a tres veces la desviación estándar de una serie de mediciones de diez replicados de un blanco reactivo a una misma longitud de onda. Los límites de detección y cuantificación para cromo fueron de 0.047 ppm y 0.157 ppm, respectivamente.

Precisión: Es un indicador de la reproducibilidad de una medida o resultado e influyen sobre ella la relación entre la señal y el analito. En el presente trabajo, se obtuvo a partir de la preparación y análisis de un estándar certificado (marca Merck) de cromo en una concentración de 1 ppm por septuplicado, obteniéndose un porcentaje del coeficiente de variación mínimo de 0 y un máximo de 3.7%.

Exactitud: Se evaluó sometiendo un estándar certificado de cromo (marca Merck) con una concentración de 2 ppm por triplicado al mismo procedimiento analítico que las muestras, obteniéndose una recuperación aceptable del 90 al 100%, la cual se encuentra dentro del rango establecido de 85%-120%.

6.4 Diseño Experimental

En la primera parte del trabajo experimental se evaluó la influencia de los factores de potencial de óxido-reducción (Eh) y pH mediante un diseño factorial completo 2^2 con una repetición y 5 corridas centrales, para encontrar la superficie de respuesta de primer orden y moverse en la dirección de máxima pendiente en descenso para minimizar la respuesta y establecer la estabilidad del método de precipitación. Una vez encontrada el área óptima, se condujo otro diseño 2^2 con 5 puntos centrales nuevamente y 4 puntos axiales para lograr un diseño central rotatable (α_0) (Montgomery, 2000). El α_0 rotatoria de un diseño es importante pues al explorar la superficie de respuesta, la precisión de

la superficie estimada no depende de la orientación del diseño con respecto a la superficie de respuesta real ó a la dirección de la búsqueda de las condiciones óptimas. El proceso de optimización se llevó a cabo a partir de una solución control ideal de 1000 ppm de cromo VI y un total de 30 tratamientos. En la Tabla 2 se muestra la matriz con los niveles alto, bajo, centrales y axiales para los factores codificados de un diseño 2^2 central compuesto, utilizados en los experimentos I y II.

En la segunda etapa del trabajo experimental se aplicó el método de precipitación ya optimizado a soluciones de cromo VI fortificadas con iones hierro en las concentraciones de 140 y 280 ppm.

6.5 Análisis Estadístico

Se determinaron los niveles óptimos de potencial redox (Eh) y pH para minimizar la cantidad de cromo (VI) presente, para ello se utilizó la metodología de superficie de respuesta y se determinaron por medio de análisis canónico, utilizando también el método gráfico, los valores de los factores que optimizan la respuesta. Este análisis se llevó a cabo utilizando el software JMP (versión 4.0, SAS Institute). Este software permite recorrer manualmente la superficie de respuesta, a la vez que indica la respuesta obtenida en cada uno de los puntos de esa superficie.

Tabla 2. Diseño 2^2 Codificado y con Cinco Puntos Centrales, Utilizado para Optimizar la Remoción de Iones Cromo VI en Solución.

Tratamiento (No.)	FACTORES			
	EXPERIMENTO I		EXPERIMENTO II	
	Eh (α)	pH (β)	Eh (α)	pH (β)
1	-1	-1	+1	-1
2	-1	-1	+1	-1
3	-1	+1	+1	+1
4	-1	+1	+1	+1
5	+1	-1	-1	-1
6	+1	-1	-1	-1
7	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	-1	+1
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	-	-	1.4142	1.4142
15	-	-	1.4142	1.4142
16	-	-	1.4142	1.4142
17	-	-	1.4142	1.4142