

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente, para llevar a cabo el proceso de reducción se plantearon los valores de potencial redox (Eh) y pH de -0.400 V y 1.4 V, 1 y 3. Con respecto a los valores Eh de 1.4 y - 0.4 V no fue posible aplicarlos ya que el valor máximo inicial de la solución control de cromo VI de 1000 ppm (0.019M) a 25° C alcanzó un valor comprendido entre 0.899 – 0.999 V. Sin embargo, la solución mostró el color anaranjado característico de las soluciones de dicromato, evidenciando el estado de oxidación del cromo VI. La variación en los valores de Eh se dio en función del valor de pH de la solución, es decir a menor pH mayor Eh y viceversa.

Tampoco fue posible alcanzar el valor de potencial redox de - 0.4 V ya que al agregar el compuesto reductor (tiosulfato de sodio sólido) en la cantidad suficiente para tratar de alcanzar el valor antes mencionado; la solución se saturó y empezó a producir un exceso de azufre elemental. La presencia de este azufre fue indeseable al no permitir por un lado efectuar un proceso de filtración eficiente y por otro lado interfirió con la completa reducción del cromo VI, ya que la solución presentó una coloración entre amarillo y azul.

Debido a lo antes expuesto, se procedió a definir y construir el diagrama Eh-pH para el sistema cromo-agua; utilizando el software HSC Chemistry Ver. 4.1 (Software Outokumpu HSC Chemistry for Windows, 1999), bajo las condiciones de experimentación de temperatura ambiente, presión normal, concentración del cromo y sus especies químicas. En la Tabla 3 se muestran las especies predominantes y sus coordenadas en el diagrama. En la Figura 2 se muestra el diagrama de equilibrio Eh-pH para un sistema cromo-agua (25°C) en donde se establecen las áreas de predominio de las especies de cromo VI, cromo IV y cromo III.

Tabla 3. Datos de las Especies Predominantes, sus Valores de Energía Libre de Gibbs Estándar de Formación y las Coordenadas del Área de Equilibrio del Cromo (0.019 M), y sus Especies Predominantes en el Sistema Cromo-Agua a 25°C.

Especies Predominantes	$\Delta G / T$ ( kcal/mol)	Coordenadas, X (pH), Y (Eh), del Área de las Especies Predominantes	
		X (pH)	Y (V)
Cr	000.000	7.0000	-1.7811
CrO <sub>2</sub>	-130.234	2.5565	0.9647
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-252.884	6.0711	-0.1263
Cr (+2)	-39.412	2.5918	-0.9054
CrO <sub>4</sub> (-2)	-173.944	10.2747	1.2073
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (-2)	-311.018	3.2747	1.6052
CrOH (+2)	-100.518	0.8729	0.4860
Cr (OH) <sub>4</sub> (-1)	-251.605	12.1982	-0.5978

Fuente: Software Outokumpu HSC Chemistry for Windows (1999)

Valor Experimental  
Máximo de Eh: 0.999 V

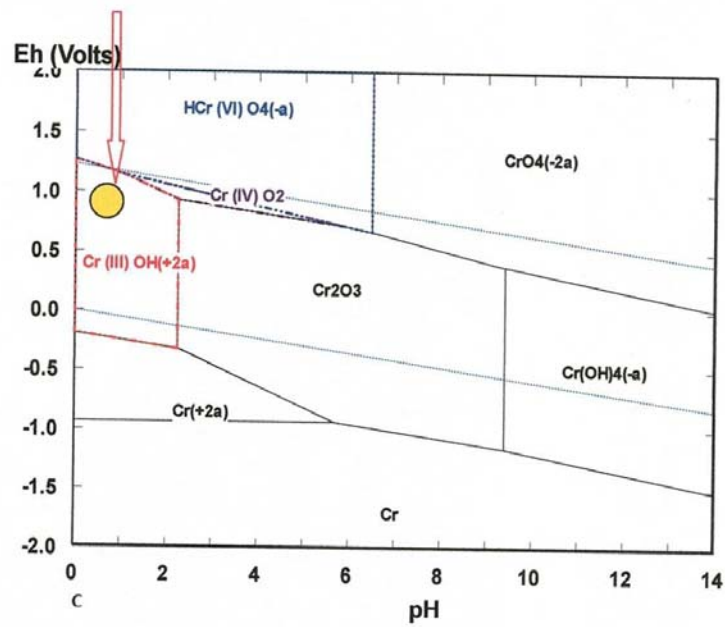


Figura 2. Diagrama de Equilibrio Eh-pH para el Sistema Cromo-Agua (25 °C, Cr 0.019 M), en Donde se Marcan los Dominios de las Especies de Cromo III, IV y VI.

Fuente: Software Outokumpu HSC Chemistry for Windows (1999)

En este diagrama (Figura 2) se muestra que la forma predominante del cromo III en el sistema, a pH menor de 2 y Eh de -0.250 a 1.250 V es CrOH (+2). Sin embargo, teniendo en cuenta que el valor inicial más alto proporcionado por la solución control fue de 0.999 V y la cual manifestó el color anaranjado característico de las soluciones de dicromato (cromo VI), se procedió a llevar a cabo varias corridas preliminares, dentro de los rangos de Eh-pH establecidos por el modelo, para tratar de establecer de esta manera la nueva zona de experimentación. Los nuevos valores encontrados coincidieron con el valor proporcionado por el modelo (ver Tabla 3), en donde muestra que el área más amplia de predominio de la especie Cr (III) OH (+2) se encuentra en las coordenadas Eh (Y) 0.486V y pH (X) 0.873.

Con respecto al pH, los valores planteados fueron 1 y 3, el diagrama (Figura 2) predice que el área de mayor predominio de los iones cromo (III) se encuentra a pH menores de 2, lo cual coincide con datos reportados en otros estudios en donde se especifica que las condiciones para llevar a cabo la reducción de una manera eficiente es en pH ácido (<http://www.finishing.com/402/94.shtml>; <http://www.nmfrc.org/bluebook/sec622.ht>); Armour y cols, 1985; Palmer y Wittbrodt, 1991; Landgrave, 1995; Carter, 1995; Rodríguez-Piñeiro y cols, 1998; Wang, 2001; Blowes, 2002; Baig y cols, 2003).

Por lo antes expuesto se decidió hacer el ajuste necesario para llevar a cabo el experimento con valores de Eh de 0.499 V y 0.399 V y de pH de 1 y 3.

El proceso de precipitación de los iones cromo VI presentó dos vertientes importantes las cuales se mostrarán y discutirán a detalle y por separado a continuación.





Por otro lado, el ácido sulfhídrico en presencia de iones oxidantes como los dicromato, se oxida y produce más azufre elemental (Vogel, 1983):



Para que la reacción anterior suceda, es decir que el sulfuro reduzca al cromo VI, se necesita que este presente algún catalizador como el hierro II (Palmer y Wittbrodt, 1991) o exista un exceso de ácido sulfhídrico. Al parecer no se cumplió ni una ni otra cosa; ya que el proceso de reducción quedó incompleto y por lo consiguiente se obtuvo una baja eficiencia en la remoción del cromo durante el proceso de precipitación (Tabla 4). Sin embargo, también se observa que el tratamiento 4 se sale del contexto del resto mostrando una eficiencia del 100%. Este valor se obtuvo después de realizar varios reajustes de pH debido a la alta inestabilidad presentada en el sistema (Tabla 4).

Así mismo, la mayor eficiencia de remoción se presentó a pH experimental de 1.07-1.1 y 2.00-2.04, independientemente del valor de Eh, encontrándose una disminución en la eficiencia de remoción en el punto central experimental de pH de 1.48 a 1.57. Lo anterior se refleja en el modelo de la superficie de respuesta a través del análisis canónico, en donde la optimización de la respuesta es un máximo y no un mínimo, como se esperaba. Esto puede explicarse debido a que en la zona de reducción comprendida entre pH 1 y 2, hay una reacción de desproporción reversible sufrida por el tiosulfato de sodio, el cual se comporta como un anfótero redox (Valensi, 1974); es decir, puede ser el agente reductor o el agente oxidante de una pareja redox. En el caso de la reducción del ion dicromato con el ion tiosulfato, mientras el equilibrio de la

Tabla 4. Factores Utilizados en la Optimización del Método de Precipitación y Eficiencia de la Remoción de los Iones Cromo

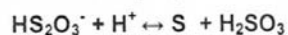
Tratamiento (No.)	Factores		Respuesta (mg/L)	Eficiencia de la Remoción (%)
	Eh (V)	pH		
EXPERIMENTO I				
1	0.399	1	10	99
2	0.399	1	9	99
3	0.399	3	350	65
4	0.399	3	4	100
5	0.499	1	32	97
6	0.499	1	13	99
7	0.499	3	870	13
8	0.499	3	800	20
9	0.449	2	7	99
10	0.449	2	35	97
11	0.449	2	40	96
12	0.449	2	13	99
13	0.449	2	19	98
EXPERIMENTO II				
1	0.399	1	10	99
2	0.399	1	12	99
3	0.399	2	23	98
4	0.399	2	18	98
5	0.349	1	31	97
6	0.349	1	26	97
7	0.349	2	21	98
8	0.349	2	21	98
9	0.374	1.5	85	92
10	0.374	1.5	51	95
11	0.374	1.5	83	92
12	0.374	1.5	59	94
13	0.374	1.5	50	95
14	0.374	0.8	15	99
15	0.339	1.5	36	96
16	0.409	1.5	52	95
17	0.374	2.2	16	98



reacción de desproporción del ion tiosulfato se mantenga reversible, éste se comporta como un agente reductor favoreciendo la reducción del ion dicromato. El comportamiento anfótero del ion tiosulfato y el rompimiento de su equilibrio, se observa en el diagrama del sistema azufre-agua (25°C), en donde se marca un punto triple que no involucra una frontera vertical, sin embargo implica la posibilidad de la desproporción reversible del anfótero con los cambios de pH del medio (Figura 3). En el caso de la reacción del tiosulfato en medio ácido, las reacciones que involucran su desproporción reversible se presenta en dos etapas y son las siguientes:



Segunda etapa (reacción de desproporción reversible):



Esta reacción de desproporción reversible se presenta dentro del dominio del ion tiosulfato a pH ácidos, y su equilibrio termina en el punto triple, el cual experimentalmente, se ubica en el rango de pH 1.48-1.57, y al moverse a pH más ácido, esta reacción deja de ser estable y produce azufre elemental y ácido sulfuroso. El azufre es estable en soluciones acuosas y bajo condiciones ácidas, pero se vuelve inestable en presencia de agentes oxidantes (Valensi y cols, 1974) y empieza a producir ácido sulfhídrico (gas), y causa inestabilidad en la lectura del valor de Eh ya que repercute en el desempeño del electrodo y por lo tanto en la exactitud y certidumbre de la medición (Mudroch y Azcue, 1995).



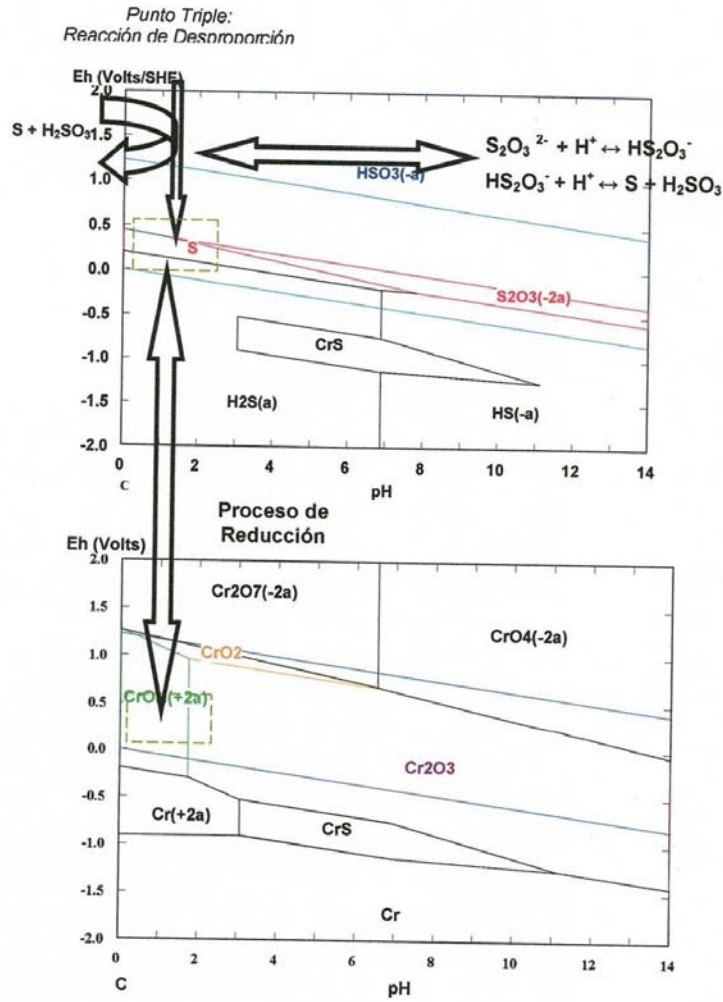


Figura 3. Diagrama de Equilibrio Eh-pH para el Sistemas S-Cr-H<sub>2</sub>O (25°C; S 0.00875 M; Cr 0.019 M), en donde se Muestra la Ubicación del Punto Triple y su Posición en el Diagrama de Equilibrio para el Sistema Cr-S- H<sub>2</sub>O.

Fuente: Software Outokumpu HSC Chemistry for Windows (1999)

## 7.2 Proceso de Precipitación

En el presente estudio, la precipitación se consiguió agregando carbonato de sodio sólido en cantidad suficiente para ajustar el pH a 7, y precipitar el cromo III como hidróxido de cromo (Armour, 1996). La reacción que se llevó a cabo es la siguiente:



### Hidróxido de cromo

Como se observa en la reacción, el producto obtenido con el metal reducido (cromo III) es un hidróxido, el cual es muy estable (Pourbaix, 1974 b) por lo que el pH utilizado se ajustó cuidadosamente a un valor de 7 en todos y cada uno de los tratamientos. En estudios realizados por Rai y cols. (1987), se estableció que la solubilidad del hidróxido de cromo varía de acuerdo al pH del sistema, encontrándose que en un intervalo de pH de 6.5 a 10, la especie dominante es  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (sólido). Cuando ocurre lo contrario, no se favorece la especie sólida y el cromo III permanece en solución como la especie  $\text{CrOH}_2^+$  ( $\text{pH} < 6.5$ ) o bien el precipitado se redisuelve y se forma la especie  $\text{CrOH}_4^-$  ( $\text{pH} > 10$ ).

Por otro lado, en estudios realizados sobre la influencia del azufre en la corrosión de algunos metales entre ellos las aleaciones de cromo, se demostró que éstos impiden la formación y la estabilidad del hidróxido de cromo (sólido). Este azufre y sus especies son producidos durante la reducción e interfieren en la precipitación al reaccionar con las especies de cromo III, en presencia o ausencia de oxígeno, para formar sulfuros de cromo inestables en vez de hidróxidos estables (Marcus y Protopopoff, 1997a; Marcus y Protopopoff, 1997b).

Una vez obtenido el precipitado fue necesario separarlo del líquido remanente. La propuesta de Armour (1996) indica que esto se haga a través de una decantación. Sin embargo en el presente trabajo se decidió efectuar una filtración ya que el sólido obtenido resultó demasiado fino y no favoreció la sedimentación.

En todos los tratamientos en donde se utilizó un pH mayor o igual a 2 para la reducción, o bien en donde se produjo y precipitó azufre elemental, el precipitado obtenido pasó los poros del papel o bien los ocluyó haciendo este proceso todavía más lento. Esto probablemente se debió a que en lugar de obtener un precipitado en forma de cristales, lo que se formó fue un coloide, el cual se mantiene indefinidamente en suspensión o atraviesa el papel filtro (Harris, 1991).

Cabe recordar que la formación de cristales inicia con un proceso que se llama nucleación, en donde las moléculas en solución se agrupan al azar y forman pequeños agregados. El proceso de la nucleación se presentó durante el experimento en la mayoría de los tratamientos y casi al final de la reducción, y en los que se presentó la reducción pero no se dio la nucleación. Ahora bien, aun y cuando se obtenga la nucleación; es probable que se presente la formación de un coloide, debido a que la solución se satura, aumentando con ello la velocidad de la nucleación pero disminuye el tamaño de partícula formada (Harris, 1991). De hecho, la forma en que se llevó a cabo el proceso de reducción, se puede en un momento dado llegar al proceso de precipitación con una solución ya saturada y de difícil manejo. Lo anterior debido a la adición de tiosulfato y a la posible producción de azufre, que al parecer permitió la nucleación pero no el crecimiento adecuado de los cristales.

Debido a lo anterior y como puede observarse en la Tabla 4, los valores obtenidos no tienen una precisión uniforme, ya que el error entre y dentro de cada uno de los tratamientos es alto, lo cual indica que en el proceso de

reducción, hay otras variables importantes que no se tomaron en cuenta como la temperatura, la agitación (velocidad y tiempo), entre otras. Así mismo, la presencia de las reacciones de desproporción del azufre y sus especies, le confieren inestabilidad al sistema incidiendo en el desempeño del electrodo y por consiguiente aumentando la incertidumbre en la medición del potencial redox. Todo esto hace suponer que evaluando otras variables que disminuyan, eliminen o controlen la producción del azufre y sus especies va a permitir una mayor estabilidad en el sistema y por consiguiente la obtención de datos mas exactos y confiables.

### **7.3 Evaluación de la Eficiencia del Proceso de Precipitación Optimizado en una Solución Conteniendo Iones Hierro II**

En función de la optimización realizada las variables que se aplicaron fueron un potencial redox (Eh) de 0.399 V y 0.374 y pH de 1 y 1.5. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 y puede observarse que con la presencia de los iones hierro II, la eficiencia de la remoción fue casi del 100%. La precisión de los datos obtenidos fue uniforme, el error prácticamente fue eliminado, y las lecturas teóricas fueron alcanzadas a nivel experimental tanto del potencial redox como del pH. No se presentaron diferencias en los resultados por lo que la superficie de respuesta fue un plano con pendiente cero por lo tanto sin curvatura.

En trabajos realizados por Pamukcu y cols, 2004 se ha establecido que los iones hierro II pueden ser los principales reductores del cromo VI a pH menor de 3 y en la presencia de oxígeno. Sin embargo, la reacción sigue un riguroso patrón estequiométrico, en una relación cromo:hierro de 1:3 (Palmer y Wittbrodt, 1991), lo cual no se cumplió durante este trabajo; ya que al adicionar los iones hierro II, el valor experimental de Eh inicial no varió. Es posible que el

Tabla 5. Resumen del Valor de los Factores Aplicados para la Remoción de Cromo Fortificado con 280 y 140 ppm de Iones Hierro II y Resultados Obtenidos de la Eficiencia de Remoción.

Concentración Inicial de Cromo (mg/L)	Factores		Concentración de Iones Fe <sup>2+</sup>		Respuesta (mg/L)	Eficiencia de la Remoción (%)
	Eh (V)	pH	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)		
1000	0.399	1	280	1.04	0.24	99.98
1000	0.399	1	280	0.80	0.16	99.98
1000	0.399	1	140	0.16	0.16	99.98
1000	0.399	1	140	0.12	0.16	99.98
1000	0.374	1.5	280	2.84	0.16	99.98
1000	0.374	1.5	280	1.18	0.16	99.98
1000	0.374	1.5	140	0.06	0.16	99.98
1000	0.374	1.5	140	0.12	0.16	99.98

hierro II pueda actuar como catalizador en la reacción de reducción del cromo VI por las especies del azufre como los sulfuros y sulfitos (Palmer y Wittbrodt, 1991).

Al analizar el diagrama del sistema Fe-S- Cr-H<sub>2</sub>O (25°C) (Figura 4) y en función de los resultados obtenidos, se refuerza la idea de que la presencia de los iones hierro II en el proceso de reducción actuaron como catalizadores.

Los iones hierro II favorecieron la reacción de reducción del cromo VI por los iones sulfitos y por otro lado estabilizaron el sistema al oxidar a los sulfuros provenientes de la desproporción del azufre en presencia del ion dicromato, formando bisulfuro de hierro (pirita) en vez de ácido sulfhídrico. A su vez, el hierro II y los iones sulfuro II que forman a la pirita son reductores activos del cromo VI (Palmer y Puls, 1994).

Durante la reacción de reducción, el punto triple siguió presentándose y su equilibrio se mantuvo en el mismo rango de pH, concordando esto con estudios previos en donde al parecer la reacción de reducción del ion hierro III por los sulfuros ocurre a la par que la reducción del ion cromo VI por el ion sulfito (Palmer y Wittbrodt, 1991). Lo anterior se observa en el diagrama de la Figura 4, en donde se aprecia que el dominio del azufre elemental se redujo y aparece en su lugar una amplia zona donde se da la formación de bisulfuro de hierro (pirita).

Durante el experimento, se observó que la reacción dejó de ser reversible y mantuvo su equilibrio hacia la producción de especies reducidas en un valor de Eh ~ 0.608 V, en presencia de los iones hierro II independiente del intervalo de pH experimental de 1 y 1.5, en donde no se necesita la adición de tiosulfato de sodio para conseguir un medio reductor.



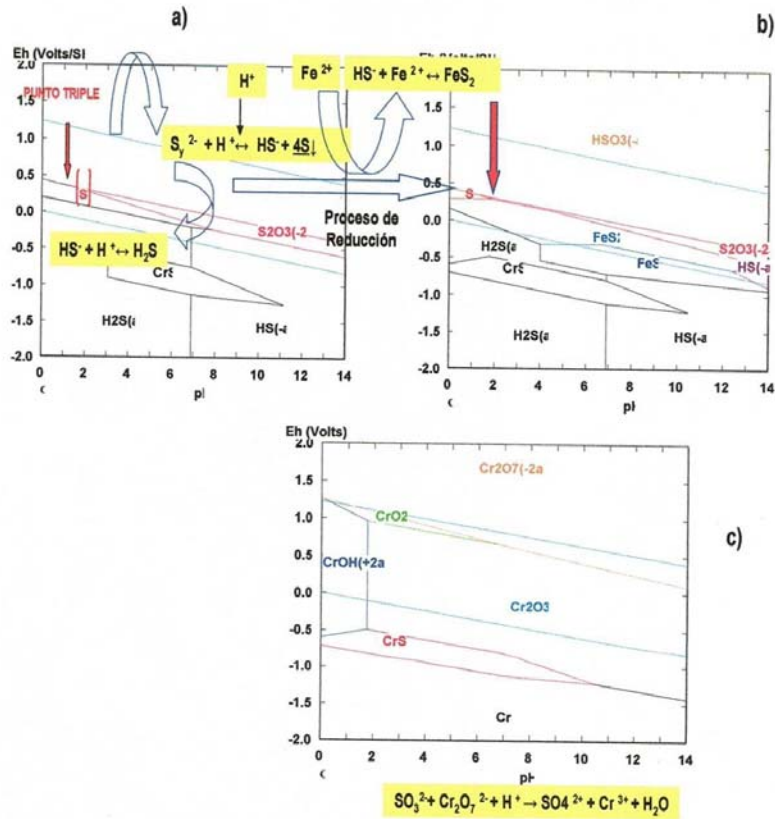


Figura 4. Diagramas de Equilibrio Eh-pH: a) Sistema S-Cr-H<sub>2</sub>O (25° C, Cr 0.019 M, S 0.0087 M), b) Sistema Fe-Cr-S-H<sub>2</sub>O (25° C, Cr 0.019 M, S 0.0087 M, Fe 0.005 M), c) Sistema Cr-S-Fe-H<sub>2</sub>O (25°C, Cr 0.019 M, S 0.0087 M, Fe 0.005 M).

Fuente: Software Outokumpu HSC Chemistry for Windows (1999)

Por otra parte, no fue posible establecer la concentración de los iones cromo VI en las muestras provenientes de todos los tratamientos, ya que en la reacción de óxido-reducción en donde el cromo VI reacciona con la difenilcarbazida para presentar un color violeta, no hubo desarrollo de color.

Esto se debió a la presencia de los iones hierro II y las especies azufradas como los sulfitos en medio ácidos, estos últimos son señalados como interferencias dentro de la misma normatividad. Por lo que todos los resultados se reportaron como cromo total.

#### 7.4 Análisis de la Superficie de Respuesta

Para optimizar el proceso de precipitación *in situ* para la eliminación y/o disminución de iones cromo VI en solución se utilizó la metodología de superficie de respuesta. En esta metodología se emplearon como variables o factores el potencial de óxido-reducción (Eh) y pH del medio y la variable respuesta fue la cantidad de cromo total (ppm) remanente en solución.

Para llegar al óptimo se realizaron dos corridas, las cuales se muestran en la Tabla 4. En la primer corrida (Anexo 1), se obtuvo una  $R^2$  de 0.94511 lo cual indica que el 95% de la variabilidad en la respuesta es explicada por el modelo, mientras que el 5% restante puede deberse a la influencia de otros factores importantes que no se tomaron en cuenta como la temperatura, la agitación (velocidad y tiempo), entre otros. Todos los factores y sus interacciones resultaron estadísticamente significativos. De acuerdo al análisis de varianza se observa que existen diferencias entre y dentro de cada uno de los tratamientos ( $F = 39.5433$ ,  $p = < 0.0001$ ) y de acuerdo al análisis canónico la superficie de respuesta es un punto silla. Explorando la superficie de respuesta obtenida con los datos del experimento I, se establecieron los nuevos valores, alto, central y bajo de Eh y pH de 0.399, 0.374 y 0.349 V y 1, 1.5 y 2, respectivamente, del experimento II.

Los nuevos valores propuestos para el experimento II (Anexo 2) se presentan en la Tabla 4. De acuerdo al modelo se obtuvo una  $R^2$  de 0.812473, lo cual indica que el 81% de la variabilidad en la respuesta es explicada por el modelo. El 19% restante puede deberse a la influencia de otros factores importantes que no se tomaron en cuenta o bien, al comportamiento anfótero redox del tiosulfato de sodio. Este produce una reacción de desproporción reversible la cual responde únicamente a los cambios de pH y le confiere inestabilidad al sistema. El punto de equilibrio de esta reacción termina alrededor de pH 1.5. Si se siguen presentando cambios en el pH, por ejemplo hacia pH de 1, esta reacción ya no es reversible y el elemento activo del tiosulfato, en este caso el azufre, se divide en partes proporcionales para producir azufre elemental y ácido sulfuroso. Además, debido a esto, al realizar el análisis canónico de la superficie de respuesta se encuentra un máximo.

El efecto de los factores Eh y pH son estadísticamente significativos, no así sus interacciones, lo cual probablemente se deba a la presencia de este punto triple dependiente de los cambios de pH.

Con respecto al experimento que se realizó con la adición de iones hierro II, el sistema se mostró estable por la poca o nula producción de ácido sulfhídrico, lo cual permitió alcanzar las lecturas teóricas durante el experimento. Dado que, para todos los tratamientos, se obtuvo la misma respuesta, no tuvo sentido realizar un análisis de varianza ó de superficie de respuesta ya que el efecto era el mismo para todas las combinaciones de los factores en estudio. La eficiencia obtenida con estos tratamientos fue de casi el 100%.