

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

00577

1
2ej

METODO DE ESPECIACION DE CROMO (VI) Y CROMO (III)

PARA EXTRACTOS DE SUELO CON ALTO CONTENIDO

DE MATERIA ORGANICA NATURAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)
P R E S E N T A

LUISA MA. FLORES VELEZ

MÉXICO D.F. CIUDAD UNIVERSITARIA, 1992.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

| | |
|-----------------------------|---|
| ABREVIATURAS..... | 1 |
| ANTECEDENTES..... | 2 |
| JUSTIFICACION Y OBJETIVOS.. | 3 |

CAPITULO I GENERALIDADES

| | | |
|-------|--|----|
| I.1 | METALES POTENCIALMENTE TOXICOS..... | 7 |
| I.2 | ORIGEN DEL CROMO EN EL AMBIENTE..... | 10 |
| 2.1 | FUENTES NO ANTROPOGENICAS Y ANTROPOGENICAS.. | 11 |
| I.3 | EL SUELO Y LA MATERIA ORGANICA | |
| 3.1 | EL SUELO..... | 13 |
| 3.1.1 | COMPOSICION ELEMENTAL..... | 15 |
| 3.2 | ETAPAS DE FORMACION..... | 15 |
| 3.3 | LA FASE SOLIDA..... | 16 |
| 3.4 | LA MATERIA ORGANICA..... | 17 |
| I.4 | EQUILIBRIO DE LOS METALES EN EL SUELO..... | 19 |
| 4.1 | INFLUENCIA DE LAS REACCIONES DE OXIDO REDUCCION..... | 20 |
| 4.2 | INTERACCIONES METAL-MATERIA ORGANICA..... | 22 |
| 4.3 | IMPORTANCIA DE LAS REACCIONES DE COMPLEJACION EN SUELOS..... | 23 |
| I.5 | PROPIEDADES QUIMICAS DEL CROMO..... | 25 |
| I.6 | DETERMINACIONES ANALITICAS DEL CROMO | |
| 6.1 | METODOS ANALITICOS DE DETECCION..... | 27 |
| 6.2. | PRETRATAMIENTOS DE LA MUESTRA..... | 28 |
| 6.3. | DATOS ELECTROQUIMICOS DEL CROMO..... | 29 |
| I.7 | ESPECIACION DEL CROMO..... | 31 |

CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL

| | | |
|------|---|----|
| II.1 | REACTIVOS Y EQUIPO..... | 33 |
| II.2 | ANALISIS Y CARACTERIZACION DEL SUELO..... | 33 |
| II.3 | METODOS DE CUANTIFICACION DE CROMO | |
| 3.1 | ABSORCION ATOMICA..... | 33 |
| 3.2 | POLAROGRAFIA CLASICA Y DIFERENCIAL DE IMPULSOS..... | 34 |
| II.4 | DETERMINACION DE CROMO TOTAL..... | 36 |
| II.5 | DETERMINACION DE CROMO (VI) Y (III) MEDIANTE EXTRACCIONES | |
| 5.1 | EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M pH=9.85..... | 38 |
| 5.2 | EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M pH=9.85 CON MAYOR NUMERO DE EXTRACCIONES..... | 39 |
| 5.3 | EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M pH=13..... | 40 |

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION

| | | |
|-------|---|----|
| III.1 | DESCRIPCION DE SUELOS..... | 41 |
| III.2 | METODOS DE CUANTIFICACION DE CROMO | |
| 2.1 | ABSORCION ATOMICA..... | 42 |
| 2.1.1 | LINEALIDAD DEL METODO..... | 42 |
| 2.1.2 | LIMITE DE DETECCION..... | 44 |
| 2.1.3 | LIMITE DE LA CUANTIFICACION..... | 45 |
| 2.2 | POLAROGRAFIA CLASICA Y DIFERENCIAL DE IMPULSOS..... | 45 |
| 2.2.1 | DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD..... | 45 |
| 2.2.2 | POTENCIALES DE MEDIA ONDA, ESTUDIO DE REVERSIBILIDAD..... | 46 |
| 2.2.3 | CURVAS POLAROGRAFICAS Δi vs E PARA LOS SISTEMAS Cr (VI) Y (III) EN NaOH 0.1M..... | 49 |
| 2.2.4 | CURVAS Δi vs conc. PARA LOS SISTEMAS CR (VI) Y (III)..... | 50 |
| 2.2.5 | CURVAS POLAROGRAFICAS Δi vs E PARA LOS SISTEMAS CR(VI) Y (III) EN NaOH 0.1M CON EXTRACTO DE SUELO..... | 50 |
| 2.2.6 | CURVAS Δi vs conc. PARA LOS SISTEMAS CR (VI) Y (III) EN NaOH 0.1M CON EXTRACTO DE SUELO..... | 51 |
| 2.2.7 | LINEALIDAD DEL METODO..... | 53 |
| 2.2.8 | LIMITE DE DETECCION..... | 57 |
| 2.2.9 | LIMITE DE LA CUANTIFICACION..... | 58 |

| | | |
|-------|---|----|
| III.3 | DETERMINACION DE CROMO TOTAL EN SUELOS..... | 60 |
|-------|---|----|

| | | |
|-------|---|----|
| III.4 | DETERMINACION DE Cr (VI) Y (III) MEDIANTE EXTRACCIONES | |
| 4.1 | EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M pH=9.95..... | 61 |
| 4.2 | EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M pH=13..... | 62 |
| 4.2.1 | CROMO EXTRAIBLE EN SUELO | 63 |
| 4.2.2 | CURVAS POLAROGRAFICAS Δi vs E PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=8..... | 63 |
| 4.2.3 | CURVAS Δi vs conc. PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=8..... | 63 |
| 4.2.4 | CURVAS POLAROGRAFICAS Δi vs E PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=4..... | 64 |
| 4.2.5 | CURVAS Δi vs conc. PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=4..... | 65 |
| 4.2.6 | CURVAS POLAROGRAFICAS Δi vs E PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=2..... | 67 |
| 4.2.7 | CURVAS Δi vs conc. PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=2..... | 67 |

| | |
|-------------------------------|----|
| CAPITULO IV CONCLUSIONES..... | 75 |
|-------------------------------|----|

| | |
|--------------|----|
| FIGURAS..... | 79 |
|--------------|----|

| | |
|-------------|-----|
| ANEXOS..... | 115 |
|-------------|-----|

| | |
|------------------|-----|
| REFERENCIAS..... | 128 |
|------------------|-----|

INDICE DE TABLAS

| | | |
|--------|---|----|
| I.1 | Especies metálicas de cromo en ambientes acuáticos y el suelo..... | 26 |
| II.1 | Técnicas utilizadas para determinación de cromo total en suelo mediante digestión ácida..... | 36 |
| III.1 | Resultados experimentales de la descripción de suelos..... | 41 |
| III.2 | Análisis de los resultado de las lecturas de absorbancia de cromo por absorción atómica..... | 43 |
| III.3 | Límite de detección. Desviaciones estándar de los patrones de concentraciones más bajas..... | 45 |
| III.4 | Potenciales de media onda experimentales y "teóricos" para los pares Cr(VI)/Cr(III) y Cr(III)/Cr(II) en NaOH 0.1M..... | 49 |
| III.5 | Variación de la pendiente debido a la presencia de extracto de suelo en las curvas $i(\mu A)$ vs $E(V)$ de Cr(VI) y Cr(III) y Cr(III) en NaOH 0.1M..... | 52 |
| III.6 | Análisis de los resultados de las lecturas de $i(\mu A)$ vs conc. (M) para Cr(VI) en NaOH 0.1M y en presencia de extracto de suelo (PDI)..... | 54 |
| III.7 | Análisis de los resultados de las lecturas de $i(\mu A)$ vs conc.(M) para Cr(VI) en NaOH 0.1M y en presencia de extracto de suelo (PDI)..... | 55 |
| III.8 | Límite de detección y desviaciones estándar para Cr(VI) en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo (PDI)..... | 57 |
| III.9 | Límite de detección y desviaciones estándar para Cr(III) en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo (PDI)..... | 58 |
| III.10 | Límites de la cuantificación para Cr(VI) y Cr(III) en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo (PDI)..... | 58 |
| III.11 | Límites de detección y cuantificación de PDI y AA en las determinaciones de cromo en este trabajo..... | 59 |
| III.12 | Resultados de la cuantificación de cromo total en el suelo de Xochimilco..... | 60 |
| III.13 | Resultados de las extracciones de Cr(VI) en el suelo de Xochimilco B con Tris 0.2M, pH=9.85..... | 61 |
| III.14 | Porcentaje de recuperación de Cr(VI) en un suelo con pH=8 mediante PDI..... | 64 |
| III.15 | Potenciales de reducción de Cr(VI) en NaOH mediante PDI en las diferentes condiciones experimentales..... | 65 |

INDICE DE FIGURAS

| | | |
|--------|---|-----|
| I.1 | Ciclo global de los elementos quimicos..... | 88 |
| I.2 | Origen de las sustancias húmicas..... | 89 |
| I.3 | Factores que afectan la especiación de los metales | 90 |
| I.4 | Diagrama de las reacciones de la materia orgánica..... | 91 |
| III.1 | Gráfica de absorbancia vs ppm de Cr (VI)..... | 92 |
| III.2 | Gráfica de la regresión lineal de la figura III.1..... | 93 |
| III.3 | Dominios de electroactividad de NaOH 0.1M..... | 94 |
| III.4 | Polarograma de Cr (VI) en NaOH 0.1M..... | 95 |
| III.5 | Estudio de la reversibilidad del sistema Cr (VI) en NaOH 0.1M..... | 96 |
| III.6 | Gráfica de Tafel para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en NaOH 0.1M..... | 97 |
| III.7 | Polarograma de Cr (III) en NaOH 0.1M..... | 98 |
| III.8 | Estudio de la reversibilidad del sistema Cr (III) en NaOH 0.1M..... | 98 |
| III.9 | Gráfica de Tafel para la reducción de Cr(III) a Cr(II) en NaOH 0.1M..... | 99 |
| III.10 | Polarograma (PDI) para Cr (VI) en NaOH 0.1M..... | 100 |
| III.11 | Polarograma (PDI) para Cr (III) en NaOH 0.1M..... | 101 |
| III.12 | Gráfica de $i(\mu A)$ vs conc.(M) de Cr (VI) en NaOH 0.1M..... | 102 |
| III.13 | Gráfica de $i(\mu A)$ vs conc.(M) de Cr (III) en NaOH 0.1M..... | 103 |
| III.14 | Polarograma (PDI) para Cr (VI) en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo..... | 104 |
| III.15 | Polarograma (PDI) para Cr (III) en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo..... | 105 |
| III.16 | Gráfica de $i(\mu A)$ vs conc.(M) de Cr (VI) en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo..... | 106 |
| III.17 | Gráfica de $i(\mu A)$ vs conc.(M) de Cr (III) en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo..... | 107 |
| III.18 | Estudio de la linealidad de la curva patrón del sistema Cr (VI) en presencia de extracto de suelo..... | 108 |
| III.19 | Estudio de la linealidad de la curva patrón del sistema Cr (III) en presencia de extracto de suelo..... | 109 |
| III.20 | Diagrama de predominio de especies de Cr(III) en función del pH..... | 110 |
| III.21 | Polarograma (PDI) de un extracto de suelo de pH=8 en NaOH 0.1M..... | 111 |

| | | |
|--------|---|-----|
| III.22 | Gráfica de $i(\mu A)$ vs conc. (M) de Cr(VI) del extracto de suelo pH=8..... | 104 |
| III.23 | Polarograma (PDI) de un extracto de suelo de pH=4 en NaOH 0.1M..... | 105 |
| III.24 | Polarograma (PDI) de un extracto de suelo de pH=4 en NaOH 0.1M más adiciones de Cr(VI)..... | 106 |
| III.25 | Gráfica de $i(\mu A)$ vs conc. (M) de Cr(VI) del extracto de suelo de pH=4..... | 107 |
| III.26 | Polarograma (PDI) para el extracto de suelo de pH=4 en NaOH 0.1M más adiciones de Cr(III)..... | 108 |
| III.27 | Polarograma (PDI) para el extracto de suelo de pH=2 en NaOH 0.1M..... | 109 |
| III.28 | Polarograma (PDI) para el extracto de suelo de pH=2 en NaOH 0.1M más adiciones de Cr(VI)..... | 110 |
| III.29 | Gráfica de $i(\mu A)$ vs conc. (M) de Cr(VI) del extracto de suelo de pH=2..... | 111 |
| III.30 | Polarograma (PDI) para el extracto de suelo de pH=2 en NaOH 0.1M más adiciones de Cr(III)..... | 112 |
| AIII.1 | Arreglo experimental para experimentos a potencial controlado..... | 113 |
| AIII.2 | Gráfica de Tafel para las ramas anódica y catódica de la curva de i vs sobrepotencial (η)..... | 114 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------|--|
| AA | absorción atómica |
| conc. | concentración (M=mol/L) |
| E | potencial (Voltios=V) |
| EGM | electrodo de gota de mercurio |
| i | intensidad de corriente [Amperios=A] |
| LC | limite de cuantificación (10σ) |
| LD | limite de detección (3σ) |
| MO | materia orgánica |
| PDI | polarografía diferencial de impulsos |
| ppm | partes por millón (mg/L) |
| SCE | electrodo estándar de calomel |
| Tris | 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3 propanodiol |
| vs | versus |

ANTECEDENTES

Una planta industrial ubicada en Lechería, Edo. de México, produjo durante 20 años cromatos y dicromatos. La mayor parte de los residuos fueron dispersados en los alrededores, contaminando suelos y aguas superficiales. Cuando, por presión de los vecinos, esta planta fue clausurada, se recolectaron la mayor parte de los desechos y se confinaron en un cementerio industrial. Gutiérrez et al (1989) informaron sobre un método para resolver el problema de los residuos confinados, mezclándolos con el ácido residual de otra empresa y posteriormente estabilizándolos con cal. El material obtenido resultó ser adecuado para producir ladrillos semirefractarios (González, 1990).

No obstante, una gran parte del cromato que se mezcló con los suelos alrededores no pudo ser recolectado y continúa causando problemas:

a) El particulado fino del suelo, que es el más rico en cromatos, se dispersa en épocas de viento en una zona habitacional (Colonia Recursos Hidráulicos);

b) Cuando es arrastrado por las lluvias, ataca a los materiales de construcción, ya que forma cromatos de calcio y disuelve al cemento, y además

c) El cromato que permanece en los suelos daña a los microorganismos que lo habitan.

Los problemas anteriormente mencionados también se presentan en el estado de Guanajuato, ya que en las áreas cercanas a la ciudad de León, existen una gran cantidad de tenerías y, además, una planta que produce cromatos.

Debido a que este tipo de problemas afectan la salud y al medio ambiente, es de vital importancia que se realicen las investigaciones apropiadas para entender como interaccionan los contaminantes con el suelo, aire y agua. Una vez que se comprendan los fenómenos que los relacionan se podrán plantear las soluciones pertinentes.

JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

Como se mencionó en los antecedentes, en la región de León se encuentra contaminación por cromatos. Sin embargo en las condiciones naturales de estos suelos, que en general, presentan valores de pH básicos 7.5-8.5 y baja concentración de materia orgánica, es difícil pensar en una reducción espontánea del cromato. Sin embargo, durante el muestreo de suelos para los análisis en la zona de Lechería, se encontró que donde se observaba una concentración mayor de materia orgánica, ya fuera por adición de suelo de monte o por ser zonas de jardín, el color amarillo típico del cromato desaparecía. Este hecho hizo pensar que quizá adicionando materia orgánica a suelos contaminados podía lograrse la reducción de especies solubles de Cr(VI) a formas no disponibles de Cr(III) y resolver un grave problema de contaminación y salud ambiental.

Para fundamentar esta aseveración, se realizó en una primera etapa una investigación documental. Se encontraron muy pocas referencias e información contradictoria.

Bartlett (1976) estudió la química del cromo en suelo, e informó que la materia orgánica natural (MO) sí produce la reducción espontánea de Cr(VI) a Cr(III) aún en valores de pH superiores a la neutralidad. Esta conclusión la obtuvo de un experimento en donde adicionaba una cantidad conocida de CrO_4^{2-} a suelos con valores de pH de 4, 4.3, 5, 5.1 y 7.8 y con diferentes cantidades de materia orgánica. Después de un periodo de estabilización y reacción (6 semanas) extraía el cromato con fosfatos y lo medía por el método espectrofotométrico de la *p*-difenil carbacida, en el cual se acidifica el extracto antes de adicionar el reactivo. Posteriormente medía el cromo total por absorción atómica y las diferencias encontradas las relacionaba con la formación de cromo trivalente.

Bloomfield (1980) repitió el experimento de reducción utilizando suelos de pH 4, 4.6, 5.12 y 6.6, pero con contenidos de materia orgánica más bajos que los suelos usados por Bartlett (porcentaje max. de 1.0%). Utilizó como extractante del cromato el "Tris" (2 amino-2-(hidroximetil) 1,3 propanodiol) y midió directamente en absorción atómica el cromo; de sus experimentos dedujo que el Tris extrae cuantitativamente y selectivamente al cromo

hexavalente. Bajo estas condiciones, no encontró que el cromato se reduce por la acción de la MO. Por lo tanto, rebatió los resultados de Bartlett (1979), explicando que la reducción del cromato a cromo trivalente no se produce durante el periodo de incubación de los suelos, sino al momento de realizar la determinación colorimétrica del cromato. Esto sucede al adicionar el ácido a la solución extractante, pues el cromo hexavalente reacciona con la materia orgánica disuelta y forma cromo III antes de que se le añada la difenil carbazida.

Si bien Bloomfield tuvo razón al establecer que los métodos utilizados por Bartlett no son adecuados, sus resultados tampoco son concluyentes, ya que éstos se basan en experimentos realizados en suelos con muy bajos contenidos de materia orgánica, en donde es muy poco probable que el cromato se reduzca. En la siguiente tabla se comparan los porcentos de carbono orgánico de suelos utilizados por Bartlett y Bloomfield et al en sus respectivos trabajos. Se compara el %C en suelos con pH similar.

| COMPARACION DEL %C EN SUELOS CON pH SIMILAR DE LOS TRABAJOS DE BARTLETT (1976) Y BLOOFIELD (1980). | | | |
|--|------|-----------------|------|
| BLOOFIELD (1980) | | BARTLETT (1976) | |
| pH | %C | pH | %C |
| 6.65 | 0.93 | - | - |
| 4.60 | 1.00 | 4.5 | 5.64 |
| - | - | 4.3 | 3.26 |
| 1.05 | 0.81 | - | - |
| 5.12 | 0.41 | 5.1 | 4.13 |

NOTA: (-) INDICA QUE NO HAY SUELO CON pH EQUIVALENTE.

La poca y confusa información internacional que existe respecto a la especiación de este elemento en matrices que contienen materia orgánica, está relacionada a su complicado comportamiento. Entre otras dificultades, se presentan las siguientes:

- El ion cromato puede estar en la fase soluble del suelo o adsorbido por

material orgánico o inorgánico (FIGURAS 1.3, 1.4).

- El cromo trivalente puede estar en la fase inorgánica insoluble, en posiciones de intercambio o formando complejos (FIGURAS 1.3, 1.4).

- Las extracciones de cromo hexavalente, no se pueden realizar en medio ácido ya que en presencia de un reductor de inmediato se reduce a formas trivalentes.

- Las extracciones a condiciones no ácidas que generalmente se utilizan para extraer los cromatos (oxalatos, fosfatos, etc), no son 100% eficientes y disuelven parcialmente a la MO.

- En extractos que contienen MO soluble no es posible utilizar el método tradicional de la s difenil carbazida para cuantificar selectivamente el Cr VI, o cualquier otro, que se realice en medio ácido.

- Los métodos que no requieren la destrucción de la muestra o la extracción de las especies, no pueden aplicarse fácilmente ya que las cantidades formadas de cromo III, respecto a las que naturalmente contiene el suelo son muy pequeñas.

En este trabajo, antes de llevar a cabo experimentos para verificar si la MO reduce en condiciones de acidez normales en el suelo (pH entre 5-8), al cromo hexavalente, se propuso realizar un estudio para establecer métodos de especiación de este elemento en matrices naturales, como es el suelo. Los objetivos del mismo son los siguientes:

1. Complementar la investigación documental preliminar.
2. Evaluar los métodos informados para extracción selectiva y total de cromo hexavalente.
3. Establecer una metodología para distinguir y cuantificar las especies de cromo presentes en un suelo, en condiciones que eviten los cambios de estado de oxidación del elemento, precipitaciones, adsorciones, etc., o cualquier otro fenómeno que pudiera conducir a confundir pérdidas de cromo hexavalente con cromo reducido por la materia orgánica, o a éste último, con el naturalmente presente en el suelo (generalmente cromitas).

Las actividades realizadas para alcanzar los objetivos mencionados fueron las siguientes:

- a) Selección de suelos con alto contenido de materia orgánica.
- b) Determinación de la cantidad de cromo total que contiene inicialmente el suelo, mediante digestiones ácidas y absorción atómica.

c) Establecimiento de métodos óptimos de extracción del Cr(VI) en suelo, mediante la reproducción de las condiciones informadas por Bloomfield o la prueba de otras, basadas en la experiencia.

d) Aplicación de métodos polarográficos a extractos de suelo para identificar especies tri y hexavalentes de cromo.

41) Determinación del dominio de electroactividad del electrolito soporte seleccionado.

42) Estudio de reversibilidad de los sistemas Cr(VI)/Cr(III) y Cr(III)/Cr(II) en el electrolito soporte seleccionado.

43) Estudio de la presencia de extracto de suelo en las curvas $i(\mu A)$ vs conc. (M).

44) Aplicación de las condiciones polarográficas encontradas a extractos de suelo de pH=8,4 y 2 con cromo (VI) adicionado.

CAPITULO I GENERALIDADES

1.1 METALES POTENCIALMENTE TOXICOS

Existen varias clasificaciones para agrupar a los metales potencialmente tóxicos, que generalmente se denominan "metales pesados", algunas se basan en sus propiedades químicas y otras en sus propiedades biológicas. Las clasificaciones químicas se han basado en los conceptos tradicionales de ácidos y bases, en donde la base de Lewis, rica en electrones, los dona a un aceptor de éstos, el ácido de Lewis, para finalmente formar un enlace covalente. Pearson clasificó a los metales (ácidos aceptores de electrones) en receptores duros y blandos, en función de la fuerza del enlace con respecto a los donadores de electrones y por lo tanto la magnitud de las constantes de equilibrio para la formación de complejos. Tanto el cromo (III) como el cromo (VI) pueden clasificarse, de acuerdo a lo anterior, como ácidos duros (Huheey, 1981).

Las clasificaciones biológicas clasifican a los elementos de acuerdo a su actividad en los organismos vivos. Si son esenciales se les denomina macro o micronutrientes, dependiendo de las concentraciones relativas con las que son requeridos. Los metales pesados en su mayoría pertenecen a la última categoría o simplemente son tóxicos. Cabe señalar que también los elementos esenciales pueden ser tóxicos cuando la dosis es mayor de la requerida.

La principal preocupación por la dispersión y aumento en la disponibilidad de los metales pesados en el ambiente, es su extrema toxicidad hacia los seres vivos. La toxicidad de un metal o un compuesto metálico se ha definido como su capacidad intrínseca para causar daño, incluyendo los efectos potencialmente carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos (National Academy of Sciences, 1977). El mecanismo preliminar mediante el cual los metales pesados producen efectos tóxicos al hombre y a los animales es su reacción con los átomos de azufre donadores presentes en las proteínas, con lo que se produce una desactivación enzimática. Por otro lado, al reemplazar a otros elementos esenciales como el calcio y el magnesio, los metales pesados pueden desestabilizar la estructura de biomoléculas. En el caso de los ácidos nucleicos, una combinación tal de reacciones puede llevar a una replicación defectuosa, que puede ocasionar efectos genotóxicos y mutagénicos que dan lugar a desórdenes genéticos hereditarios y a cáncer. La naturaleza química de algunos metales y especies metálicas, además, permite

su movimiento a través de la placenta, por lo que éstos pueden intoxicar al embrión y producir diversos efectos teratogénicos.

Un factor fundamental que aumenta la preocupación sobre la presencia de metales pesados potencialmente tóxicos en el ambiente, es el que la mayoría de sus compuestos no son biodegradables, por tanto, persisten largos periodos en sus formas tóxicas. Esto se ve incrementado por la tendencia de algunos metales, por ejemplo mercurio y cadmio, a bioacumularse a través de la cadena alimentaria.

Uno de los principales grupos de organismos que se ven afectados por las descargas contaminantes en el ambiente acuático, son las bacterias. Sin embargo, se ha observado que algunas especies de éstas son resistentes a los metales pesados. En investigaciones recientes se han encontrado cepas resistentes a antimonio, arsénico, boro, cadmio, cromo, cobalto, cobre, mercurio, plomo, níquel, plata, telurio y zinc. Debido a esta capacidad se ha propuesto el uso de estas bacterias, modificadas genéticamente, en el tratamiento de aguas residuales muy contaminadas. Los organismos más evolucionados no desarrollan tan rápidamente estos mecanismos de resistencia, por lo que los metales pueden ser acumulados a través de la cadena trófica a niveles letales o semiletal. Algunas formas de vida son particularmente aptas para acumular metales, por ejemplo los peces, quienes asimilan los iones metálicos mediante el siguiente mecanismo:

sedimentos → *bacterias* → tubifex → *peces*

En algunos casos, la bioacumulación en la cadena alimentaria puede llegar hasta el hombre, como sucedió en Japón en el llamado "Episodio de la Bahía de Minamata (1959)", donde los peces que habían acumulado el mercurio en formas organometálicas fueron consumidos por los habitantes del área.

Sin embargo, la preocupación sobre las descargas de metales pesados no involucra solamente los efectos dañinos en el hombre, sino también al medio que los recibe. Los efectos de los metales en el ambiente acuático, pueden dividirse en aquellos que afectan a los organismos terrestres que utilizan el sistema acuático, como se mencionó anteriormente, y aquellos relacionados a los componentes del ecosistema acuático. Estos últimos incluyen la

extinción de especies de plantas y animales, pérdida de especies de ecosistemas específicos, alteraciones en la diversidad y abundancia de las especies, alteraciones en las características de la población (e.g., edad, estructura, tamaño del individuo), interferencia en las funciones de conversión de energía y reciclaje de elementos, y alteraciones en las propiedades fisicoquímicas del sistema. El grado o intensidad, el alcance geográfico y la duración de los efectos dañinos causados por la contaminación con metales puede relacionarse con las propiedades de las fuentes de ellos, así como con las propiedades intrínsecas del medioambiente que los recibe.

El cromo, cuyo comportamiento en el ambiente es el tema de este estudio, se considera esencial para los animales, ya que una de las especies forma el factor de tolerancia de la glucosa (Mertz 1969, Freund *et al* 1979). Es un cofactor de algunas enzimas (Mertz 1969). Da una configuración y estabilidad estructural adicional a los ácidos nucleicos y también sirve para mantener las estructuras de las proteínas. Generalmente, está presente en el ambiente como sales trivalentes débilmente solubles, poco disponibles y por lo tanto de baja toxicidad.

Los efectos tóxicos del cromo están relacionados con su estado de oxidación. Los dos estados termodinámicamente estables bajo las condiciones ambientales son el VI y III. Los efectos mayores parecen ser causados predominantemente por los compuestos de Cr(VI), ya que en general son muy solubles y oxidantes. El estado trivalente se considera menos peligroso, ya que sus compuestos son menos solubles y el ion $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{3+}$ es muy estable cinéticamente, por lo que no interacciona con los ligantes presentes en los organismos. Puede formar compuestos de coordinación con aminoácidos y proteínas, razón por la cual se utiliza en el curtido de la piel (Merian, 1991). El Cr (VI) es reconocido como un carcinógeno en mamíferos. Algunos estudios recientes en células de sangre humana, indican que aunque el cromo sea adsorbido como Cr (VI), se reduce intracelularmente a Cr (III), que en una forma coordinada se transforma en una especie genotóxica (Lester 1987).

Schroeder y Lee (1975) sugirieron que la posible oxidación del Cr (III) y la reducción de Cr (VI) en condiciones naturales debía ser tomada en cuenta

para establecer las normas de calidad del agua, por lo que el parámetro que según estos investigadores se debe controlar es la concentración total de cromo y no solamente la de Cr (VI). En contraste, la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos de Norteamérica, recomendó que "las normas que regulan la presencia de cromo en agua potable deben distinguir entre Cr (III), que puede ser nutritivo, y Cr (VI) que es tóxico" (National Academy of Sciences, 1980). Esta dicotomía se relaciona con diversos factores, entre ellos a la débil comprensión del comportamiento del cromo en el ambiente y sus mecanismos de interacción con los seres vivos; a las dificultades analíticas en la especiación de este elemento y a las interconversiones entre especies del cromo, que ocurren bajo condiciones ambientales oxidantes o reductoras. Por ejemplo, la especie trivalente presente en agua potable, se puede oxidar a hexavalente por efecto de la cloración (United States Environmental Protection Agency, 1983).

1.2 ORIGEN DEL CROMO EN EL AMBIENTE

El origen de los metales que entran al ambiente acuático y de los suelos, puede dividirse en dos categorías principales: aquellos que se originan por las actividades del hombre, y aquellos de origen natural. El término que se aplica a la primera categoría es *antropogénico*, aunque su significado estricto únicamente se refiere al estudio del origen del hombre, y no al estudio de las cosas que *origina el hombre*. Se ha sugerido que *antropúrgico* sería un término etimológicamente más adecuado (Chalmers, 1982); aunque *antropogénico* es ampliamente utilizado y, recientemente, ha sido redefinido como: "término que se refiere a las alteraciones del medio ambiente como resultado de la presencia o actividades del hombre" (Parker, 1984). Por lo que, los metales provenientes de fuentes naturales se denominan como *no antropogénicos*.

Las fuentes de contaminación de metales potencialmente tóxicos, que pueden contaminar a los suelos y/o cuerpos de aguas, se pueden clasificar en 5 tipos: efluentes domésticos e industriales, aguas de lixiviado de suelos, y aguas provenientes de la atmósfera y litósfera. Las descargas domésticas e industriales son probablemente las dos fuentes antropogénicas más importantes, y las restantes se clasifican como no antropogénicas.

1.2.1 FUENTES NO ANTROPOGÉNICAS Y ANTROPOGÉNICAS

FUENTES NO ANTROPOGÉNICAS

La abundancia de cualquier elemento en la corteza terrestre, o litósfera, es un factor determinante en su uso por el hombre. De acuerdo a Taylor (1964) el orden de abundancia de los elementos potencialmente tóxicos en la litósfera es:

Al > Fe > Mn > V > Cr > Ni > Zn > Cu > Co > Pb > Be
> Sn > Mo > Tl > Sb, Cd > Bi > Hg > Ag > Se > Te

La mayor parte del cromo terrestre se encuentra asociado a rocas ultrabásicas (ultramáficas y máficas). El contenido de Cr en las rocas ígneas ácidas y sedimentarias es mucho menor y comunmente se encuentra en el intervalo de 5 a 120 ppm, encontrándose el más alto contenido en los sedimentos arcillosos.

Como ya se comentó, en sus compuestos naturales, el Cr presenta normalmente los estados de oxidación de III o de VI. Las formas altamente oxidadas de Cr son menos estables que el Cr^{3+} . La mayoría del Cr^{3+} está presente como cromita (FeCr_2O_4) o en otras estructuras de espinela, donde sustituye al Fe o Al. El ion Cr^{3+} presenta valores comparables de relación carga radio con el Fe^{3+} y Al^{3+} (Z^2/r con valores de 14.06, 13.85 y 16.98 [$e^2\text{Å}^{-1}$] respectivamente) (Huheey, 1981), debido a lo anterior puede sustituirlos isomórficamente y por tanto presentar algunas propiedades geoquímicas similares a las de estos elementos.

La cromita, el mineral de cromo más común, es resistente al intemperismo y, por lo tanto, los materiales residuales se enriquecen con este elemento. No obstante, bajo condiciones altamente oxidantes puede progresivamente formar al ion cromato (CrO_4^{2-}), que es móvil y puede ser absorbido por las posiciones positivas de intercambio de arcillas y óxidos (Kabata-Pendias, et al 1984). La mayor parte del cromato se encuentra como depósitos de crocoíta que es cromato de plomo insoluble.

FUENTES ANTROPOGÉNICAS

Desde el siglo pasado se ha observado un alarmante incremento en la contaminación ambiental ocasionada por los metales pesados. En general, la disponibilidad y dispersión de metales como el antimonio, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, estaño, talio y cinc se ha incrementado globalmente como resultado de las actividades humanas, y ha dado lugar a concentraciones elevadas tanto en la atmósfera, como en la hidrósfera.

Casi todas las descargas significativas de origen antropogénico de metales pesados en el medio ambiente, se originan en las minas. En los últimos 50 años, la producción incesante de alimentos y bienes de consumo ha acelerado la producción de metales e incrementado el impacto de las minas y fundiciones sobre el ambiente. Casi todos los metales llegaron a un máximo en su producción alrededor de 1980. En el caso de la cromita, de 550,000 toneladas por año en 1930, se llegó a 11,237,000 toneladas por año en 1980.

Los metales pesados tienen una gran variedad de aplicaciones industriales, lo que influye de gran manera en su aparición en las aguas residuales y en los residuos sólidos. En particular, el cromo, se usa principalmente en la producción de aleaciones que se utilizan en las industrias del transporte, construcción y producción de maquinaria. Aproximadamente el 57% de todo el cromo de Estados Unidos, un total de 158,000 toneladas, se utilizó en estas industrias, en 1983. Las aleaciones níquel-cromo se utilizan en partes para el calentamiento, en aleaciones de alta temperatura para equipo industrial y turbinas de jet, y en aceros inoxidable bajos en acero, para ambientes muy corrosivos. El cromo también se utiliza en la manufactura de sustancias químicas. Se incorpora a una gran variedad de productos automotrices, limpiadores, combustibles, inhibidores de corrosión, tintas, ungüentos, pinturas, conservadores y también se utiliza en pigmentos.

En resumen, las industrias que generan descargas que contienen cromo son según Lester (1987) las siguientes:

Industria Metal-mecánica:

Plantas generadoras de energía (mediante vapor)

Fundiciones de productos ferrosos

Fundiciones de productos no ferrosos

Cromadoras

Industria Química:

Cemento y vidrio

Orgánica y petroquímica

Inorgánica

Fertilizantes

Refinación de petróleo.

Otras:

Papel

Piel

Textiles

Debido a lo anteriormente expuesto, es de vital importancia el estudio del comportamiento del cromo en el ambiente. Para que esto pueda ocurrir, se debe contar con los métodos analíticos apropiados para identificar y cuantificar las diferentes especies de este elemento en matrices complejas como son el agua, aire, suelo y residuos sólidos.

Como en este estudio se busca establecer métodos confiables para identificar y cuantificar el cromo trivalente y hexavalente en el suelo, a continuación se describen las principales propiedades de este tipo de material que desde el punto de vista químico resulta un sistema mucho más complejo que el agua o el aire.

1.3 EL SUELO Y LA MATERIA ORGANICA (Sposito, 1989)

1.3.1 EL SUELO

El suelo, en su significado tradicional, se considera como el medio natural para el desarrollo de las plantas, y puede definirse de acuerdo a sus propiedades, por ejemplo Ortiz (1988) lo define como: *Un cuerpo natural que se encuentra sobre la superficie de la corteza terrestre, que contiene materia viva y soporta o puede ser capaz de soportar plantas.*

El suelo es el resultado de la acción del clima y la materia viva sobre materiales parentales (rocas o fracciones de roca) en un relieve dado y en un periodo de tiempo.

Es muy importante, el mencionar que las propiedades de un suelo específico están estrechamente relacionadas con las propiedades de los materiales parentales, de los cuales ha evolucionado. Es decir, muchas de las propiedades de los suelos son características heredadas. Los materiales parentales de los suelos pueden clasificarse en dos grupos:

a) Materiales residuales que son depósitos de rocas, expuestos a la intemperie un tiempo suficiente para permitir el desarrollo del suelo.

b) Materiales transportados que son minerales o fragmentos de rocas que han sido removidos de un lugar por la acción del agua, del viento, de la gravedad o del hielo, o cualquier combinación de estos cuatro agentes.

En áreas de clima muy frío, por ejemplo Alaska y Siberia, es necesario considerar un tercer tipo de material parental, constituido por depósitos de materia orgánica, conocidos principalmente como turbas.

El clima es el factor dominante en la formación de suelos, su mayor influencia está dada por la precipitación pluvial y la temperatura. Indirectamente, el clima influye en la formación del suelo a través de la vegetación. Es por esto que la actividad de plantas y animales y la descomposición de sus residuos orgánicos y sus desperdicios, tienen una marcada influencia sobre el desarrollo del suelo. Las características del suelo más claramente afectadas por las plantas y animales presentes son:

- a) Contenido y distribución de la materia orgánica
- b) Acidez del suelo, y
- c) Compactación del suelo.

El contorno o topografía de la superficie terrestre, llamado relieve, influye en la formación de suelos, principalmente por sus relaciones con el agua y la temperatura.

El tiempo requerido para que el suelo desarrolle diferentes capas, llamadas horizontes, depende sobre todo de las interrelaciones de todos los factores involucrados, tales como el clima, naturaleza del material parental, los organismos y el relieve. Bajo condiciones ideales, un suelo puede formarse

completamente en unos 200 años.

1.3.1.1 COMPOSICION ELEMENTAL

Desde el punto de vista químico, los suelos son sistemas biogeoquímicos, abiertos, formados por varios componentes, que contienen sólidos, líquidos y gases. Que sean sistemas abiertos significa que los suelos intercambian tanto materia como energía con la atmósfera, biósfera e hidrósfera que los rodea. Estos flujos de materia y energía son muy variables en el tiempo y el espacio, pero son esenciales ya que ocasionan el desarrollo de los perfiles del suelo y gobiernan los patrones de fertilidad.

Dado que los suelos son sistemas abiertos, participan en incesantes transformaciones químicas y biológicas que los relacionan físicamente con la atmósfera y la hidrósfera, como se ilustra en la FIGURA 1.1. Los suelos se representan en la figura como "tierra" y la hidrósfera se representa como "ríos" y "océanos". El transporte de la materia entre los cuatro componentes de almacenaje se representa en la FIGURA 1.1 con flechas: transferencias atmósfera-tierra (AT), transferencias tierra-ríos (TR), (normalmente iguales a las RO ríos-océanos), y así sucesivamente.

El papel del suelo como almacén dinámico en el ciclo global de los elementos químicos no se refleja completamente en la FIGURA 1.1, porque la relación del suelo con las rocas, que normalmente son el material parental, se ha omitido aunque en el apartado anterior se mencionaron extensamente.

Los elementos más abundantes en los suelos son O > Si > Al > Fe > C > Ca > K > Na > Mg > Ti, mientras que en las rocas son O > Si > Al > Fe > Ca > Mg=Na > K > Ti > P. En el caso del cromo el contenido promedio se encuentra en el intervalo de 100 a 150 ppm.

1.3.2 ETAPAS DE FORMACION DE UN SUELO

Aunque no existe una manera única y ordenada de formación de los suelos, al

menos teóricamente podríamos considerar tres etapas de acuerdo al tipo de intemperismo. Al quedar expuestas las rocas al ambiente se inicia un proceso de desintegración (intemperismo físico), siguiéndole un proceso de descomposición (intemperismo químico) y, finalmente, la invasión de vegetación (intemperismo bioquímico).

El intemperismo físico que rompe y desmenuza a la roca puede llevarse a cabo por la acción del agua, la temperatura y la gravedad, solos o combinados. La siguiente etapa, que corresponde al intemperismo químico, ocurre a través de reacciones de hidrólisis, hidratación, oxidación, reducción, carbonatación y disolución, que originan cambios de solubilidad o de las estructuras de los materiales.

Finalmente, la invasión de la vegetación produce la aparición de un nuevo material: la materia orgánica que provoca cambios bioquímicos en el suelo. Además, el agua de lluvia al atravesar estos materiales, provoca migraciones de arcillas y de materia orgánica que da por resultado la diferenciación de capas, mejor conocidas como horizontes.

1.3.3 LA FASE SOLIDA EN LOS SUELOS

Aproximadamente de la mitad a las dos terceras partes del volumen del suelo están constituidas por materia sólida. De este material, más del 90% son compuestos inorgánicos, a excepción de suelos de turba donde el material orgánico constituye más del 50% de la fase sólida. Las fases inorgánicas sólidas en los suelos normalmente no tienen una estequiometría simple, porque se encuentran en un estado metaestable de transición de una estructura atómica no homogénea e irregular a una homogénea y regular, resultado de los procesos de intemperismo mencionados anteriormente. No obstante, un gran número de sustancias sólidas de composición relativamente uniforme (como los minerales) se han identificado en los suelos del mundo. Algunos ejemplos de minerales son el cuarzo (SiO_2), los feldspatos ($(\text{Na,K})\text{AlO}_2[\text{SiO}_2]_3$), la olivina ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), etc..

1.3.4 MATERIA ORGANICA DEL SUELO

La materia orgánica es un constituyente muy importante de la fase sólida de los suelos. Está constituida por biopolímeros y geopolímeros (FIGURA 1.2). Las biopolímeros son sustancias producidas por microorganismos, los cuales existen en el suelo por millones. Diez gramos de suelo fértil pueden contener una población de bacterias, que igualen a la población total de seres humanos del planeta. Un kilogramo de suelo puede contener 500 billones de bacterias, 10 billones de actinomicetos y cerca de un millón de hongos. A toda esta masa microbiana hay que agregar la contribución de las raíces de plantas, cuya longitud puede abarcar grandes extensiones.

Los microorganismos del suelo juegan un papel esencial en la catálisis de reacciones de óxido-reducción, como se verá posteriormente. Los exudados liberados por los microorganismos y las raíces de plantas sanas son factores muy importantes, que determinan junto con otros, la acidez del suelo y la disponibilidad de elementos vestigiales en el suelo. Entre las sustancias exudadas se encuentran ácidos alifáticos orgánicos, ácidos aromáticos orgánicos, aminoácidos, péptidos, proteínas, carbohidratos, fenoles, lignina, etc., etc..

A la totalidad de la materia orgánica del suelo, a excepción de los restos vegetales y animales no descompuestos totalmente, y que se denominan biomasa parcialmente alterada, se le conoce como humus. Este constituyente de la fase sólida en el suelo, que presenta un color negro, representa conjuntamente con los microorganismos y exudados de las raíces de las plantas, un papel significativo en la formación de agregados, en el control de la acidez del suelo, en el ciclo de los nutrimentos, y en la desintoxicación de compuestos peligrosos. Comprende a las biopolímeros, mencionados anteriormente, así como a los geopolímeros. En términos simples, los geopolímeros son compuestos del humus que no son sintetizados directamente para sostener ciclos de vida de la biomasa del suelo. De una manera más específica, son compuestos poliméricos producidos a través de la acción microbiana y difieren de los biopolímeros de alto peso en su estructura molecular, y en su largo tiempo de permanencia en el suelo. La composición de estos compuestos, así como su reactividad y masa varía constantemente, por lo que esta definición no implica una composición dada, ni una masa molecular relativa o una determinada reactividad química.

Las propiedades químicas de las sustancias húmicas se investigan, normalmente, después de fraccionar la materia orgánica, en base a su solubilidad. El procedimiento más común consiste en disolver la materia orgánica en una solución de NaOH 0.1M. La fracción disuelta se separa de los sólidos (huminas) por filtración y posteriormente se acidifica hasta un pH=1 con HCl concentrado. Parte de la solución precipita y constituye la fracción conocida como ácidos húmicos mientras que la soluble se denomina ácidos fúlvicos. Normalmente se mejora la separación repitiendo las extracciones. Los ácidos húmicos y fúlvicos recuperados se someten a centrifugación y se pasan a través de columnas de resinas de intercambio iónico para eliminar constituyentes inorgánicos y biomoléculas.

Como regla general, se sabe que existen más átomos de carbono y menos de oxígeno en los ácidos húmicos que en los fúlvicos. El peso molecular relativo de los ácidos húmicos es mucho mayor que el de los ácidos fúlvicos, que normalmente es <2000 uma. De lo que se deduce que los ácidos húmicos están más polimerizados que los fúlvicos y, por lo tanto, están en un grado de humificación más avanzado.

La investigación de las estructuras moleculares de las sustancias húmicas es una área de investigación muy novedosa y complicada. Aunque no es posible, actualmente, el describir la configuración de las sustancias húmicas separadas, sí se pueden caracterizar los grupos funcionales que los constituyen, especialmente los más reactivos a los protones y cationes metálicos. Entre estos se incluyen, en orden decreciente de contenido típico: los carboxilos, fenoles, OH de alcoholes, quinonas, carbonilos cetónicos, grupo amino, y sulfhidrilo (SH). La predominancia de los grupos carboxilos y OH fenólicos explica la acidez significativa de las sustancias húmicas.

Los estudios espectroscópicos y fisicoquímicos de las sustancias húmicas indican que existen cuatro principales características estructurales de los ácidos húmicos y fúlvicos que influyen su reactividad química.

1. **Polifuncionalidad:** Se refiere a la gran variedad de grupos funcionales presentes y a su amplio intervalo de reactividad, lo

que es representativo de una mezcla heterogénea de polímeros que interactúan entre ellos.

2. *Carga macromolecular:* Relacionada con el desarrollo de un carácter aniónico en la red molecular, que afecta la reactividad de los grupos funcionales y la conformación molecular.

3. *Características hidrofílicas:* Es la tendencia a formar fuertes puentes de hidrógeno con moléculas de agua que solvatan a grupos funcionales polares como $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$.

4. *Labilidad estructural:* Se refiere a la capacidad de asociarse intermolecularmente y de cambiar de conformación molecular al responder a los cambios de pH, condiciones redox, concentración de electrolitos y enlaces de los grupos funcionales.

Estas propiedades no son exclusivas de las sustancias húmicas sino también son comunes a los biopolímeros, como proteínas y polisacáridos. No obstante, en las sustancias húmicas reflejan el comportamiento de una mezcla heterogénea de moléculas poliméricas que interactúan, en vez de un comportamiento estructural bien definido de un solo tipo de macromolécula; por lo que el grado de complejidad asociado a estas cuatro propiedades es mucho mayor en las sustancias húmicas que en las biomoléculas.

1.4 EQUILIBRIO DE LOS METALES EN EL SUELO

Snodgrass (1980) ha resumido los factores que afectan la especiación de los metales en los sistemas acuosos. Los mecanismos que influyen en la proporción de metales solubles incluyen:

- a. Interacciones ácido-base
- b. Reacciones de óxido-reducción
- c. Compuestos de coordinación metal-especies inorgánicas
- d. Compuestos de coordinación metal-especies orgánicas

Aquellos que afectan la especiación en fase sólida son:

- a. Adsorción directa en sustancias inorgánicas como arcillas
- b. Adsorción o coprecipitación en óxidos de hierro y manganeso, que luego son adsorbidos a arcillas

- c. Adsorción o complejación con partículas biológicas como detritos (*detritus*) o bacterias
- d. Asociación con moléculas orgánicas, por ejemplo los ácidos húmicos y fúlvicos, que luego son adsorbidos en las arcillas
- e. Intercambio iónico con coloides de arcilla
- f. Precipitación

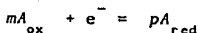
La velocidad y alcance de las reacciones de especiación anteriormente mencionadas, son controladas por parámetros ambientales como el pH, fuerza iónica, el tipo y concentración de ligantes orgánicos e inorgánicos, y la presencia de superficies sólidas para adsorción (Lester, 1987).

En la FIGURA 1.3 se muestra un diagrama esquemático con las reacciones entre la materia orgánica y la fase sólida del suelo que involucran a los iones metálicos en el suelo.

1.4.1 INFLUENCIA DE LAS REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN (Sposito, 1983).

Los elementos químicos más importantes que participan en reacciones de óxido-reducción en suelos son: C, N, O, S, Mn y Fe. Cuando se trata de suelos contaminados Cr, Cu, As, Hg y Pb se pueden añadir a la lista. Existen dos maneras en las que las reacciones redox pueden influir en las formas químicas de los elementos vestigiales importantes en el suelo; directamente, a través de un cambio de estado de oxidación del elemento mismo; o indirectamente, a través de un cambio de estado de oxidación de un elemento diferente contenido en un ligante que puede formar enlaces químicos con el elemento considerado. Un ejemplo de efecto redox directo es la oxidación de Cr (III) a Cr (VI), mientras que el de un efecto redox indirecto está ejemplificado por la oxidación de C (II) a C (IV) en un ligante orgánico que puede formar un complejo soluble con un catión de elemento vestigial en una solución de suelo.

En los equilibrios de óxido reducción el papel más importante lo desempeña el electrón, de tal manera que éste se considera la principal variable, y las especies oxidadas y reducidas como variables secundarias. Para la típica media reacción:



donde A representa a las especies químicas en cualquier fase, ox y red denotan sus estados oxidados o reducidos, e^- es el electrón y m , y p son los coeficientes estequiométricos. En esta media reacción el electrón puede considerarse como una "especie que reacciona". Si la "concentración de electrones" se incrementa, el equilibrio se desplaza hacia la formación de la especie reducida de A . Debido a esto el papel del electrón como variable maestra es obvio.

Es posible relacionar la "concentración" del electrón al potencial de electrodo. Esta relación es lógica, dado que si el potencial del sistema es menor al potencial estándar, la forma predominante en la media reacción deberá ser la forma reducida (consecuencia lógica de la ecuación de Nernst). Consecuentemente existe una relación inversamente proporcional entre el potencial E y la "concentración" de electrones: entre más bajo sea el valor de E , mayor será la "concentración" de electrones y viceversa.

Dado que la "concentración" de electrones es una idea abstracta, es cuestión de escoger como relacionarla al potencial de electrodo. Una relación inversamente proporcional que ha resultado ser práctica es:

$$pe = \frac{E}{0.0591} = -\log [e]$$

donde $-\log [e] = pe$ es logaritmo negativo de la "concentración" del electrón.

Valores positivos grandes de pe favorecen la existencia de especies oxidadas (donadores libres de electrones), mientras que valores pequeños de pe favorecen a las especies reducidas (receptores libres de electrones). Los valores de pe en soluciones de suelo tienden a caer en el intervalo de -6.8 a $+13.5$. En $pH=7$, los suelos oxidados presentan el intervalo: $+2 < pe < 7$; los suelos reducidos $-2 < pe < +2$, y suelos altamente reducidos de $-6.8 < pe < -2.0$.

En general, las reacciones redox en suelos son muy lentas, en parte porque las medias reacciones de reducción y oxidación no se acoplan bien entre sí. La falta de este acoplamiento y la lentitud de las reacciones redox implican que se requiere de una catálisis, si es que el equilibrio alguna vez se llega a alcanzar. En las soluciones de suelo, la catálisis de las reacciones redox es realizada a través de microorganismos. En la presencia de especies microbianas apropiadas, una reacción redox puede proceder lo suficientemente rápido en un suelo, para producir valores de actividad de reactivos y productos que concuerdan con las predicciones termodinámicas. Por supuesto,

esta posibilidad depende enteramente del crecimiento y comportamiento ecológico de la población microbiana del suelo y del grado en que los productos de las reacciones bioquímicas involucradas, puedan difundirse y mezclarse con la solución de suelo. En algunos casos, las reacciones redox estarán controladas por las variables dinámicas de un sistema biológico abierto, con el resultado que los productos redox a lo más corresponderán a las condiciones locales del equilibrio parcial de un suelo. En otros casos, por ejemplo en suelos inundados, las reacciones redox están controladas por el comportamiento de un sistema químico cerrado, isobárico e isotérmico, que está catalizado efectivamente por bacterias. Sin hacer caso de cual de estos dos extremos es el más apropiado para caracterizar a las reacciones redox en un suelo dado, el papel de los microorganismos tiene que ver solamente con los aspectos cinéticos de la reacción redox. Si una reacción redox no está favorecida termodinámicamente, la intervención microbiana no puede cambiar ese efecto.

1.4.2 INTERACCIONES METAL-MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS (Stevenson, 1981).

Prácticamente cada aspecto de la química de los metales de transición en el suelo se relaciona con la formación de complejos con materia orgánica. Mientras que los cationes monovalentes están controlados básicamente a través del intercambio catiónico, mediante la formación de sales con grupos $-COOH$ ($RCOONa$, $RCOOK$), los cationes multivalentes tienen la capacidad de formar enlaces de coordinación con moléculas orgánicas.

En la FIGURA 1.4 se pueden observar las reacciones de la materia orgánica que involucran los iones metálicos en el suelo. Los metales presentes en la fase acuosa como especies cargadas y como complejos metal-ligante orgánico solubles, son influenciados por las actividades de las plantas superiores y de los microorganismos; los que a su vez son fuentes de ligantes solubles en agua para la formación de más complejos. Algunos metales son 'atrapados' en compuestos de coordinación orgánicos insolubles y no pueden ser solubilizados, por tanto, son inaccesibles para las plantas.

La concentración de un catión libre en la solución del suelo (normalmente en el intervalo de partes por billón), en un momento dado, es normalmente trivial en comparación con la cantidad total retenida por los coloides de arcilla y humus, o como precipitados. Sin embargo, desde el punto de vista de nutrición de las plantas, los cationes solubles son de gran importancia,

sobre todo si se trata de cationes que pueden ser dañinos a las plantas.

Con respecto a la formación de complejos y a la nutrición de las plantas, los metales pueden ser clasificados en tres grupos:

1. Aquellos que son esenciales a las plantas pero que no forman compuestos de coordinación. Se incluyen al K^+ , y a los cationes divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} .
2. Aquellos metales que son esenciales para las plantas y que forman compuestos de coordinación con ligantes orgánicos. Se incluyen a casi todos los metales de la primera serie de transición, y además Cu, Zn, Mn y Co así como al Mo de la segunda serie de transición.
3. Aquellos sin una función conocida en las plantas pero que se acumulan en el ambiente. En este grupo están incluidos cadmio, plomo, mercurio, cromo, oro, uranio y vanadio. Actualmente, debido a la gran dispersión de estos elementos, causada por las industrias, ha surgido un interés renovado hacia los compuestos de coordinación en suelos, sedimentos y aguas naturales.

1.4.3 IMPORTANCIA DE LAS REACCIONES DE COORDINACIÓN EN SUELOS (Stevenson, 1981).

La formación de compuestos de coordinación entre metales y compuestos orgánicos tiene las siguientes consecuencias en suelos sedimentos y aguas:

1. Los iones metálicos que normalmente se transforman en precipitados insolubles en los valores de pH a los que se encuentran los suelos productivos, se mantienen en solución. Se sabe que muchas sustancias sintetizadas por microorganismos, como aminoácidos y ácidos alifáticos simples forman complejos solubles con iones metálicos. La formación de complejos solubles con plomo y otros elementos tóxicos, es de extrema importancia, ya que pueden lixivarse y llegar a lagos, ríos y otros cuerpos de agua.
2. Las sustancias orgánicas quelatantes pueden influir en la disponibilidad

de vestigios de elementos para las plantas superiores, así como a organismos pertenecientes a la micro y macrofauna.

3. Bajo determinadas circunstancias, la concentración de un ion metálico puede reducirse a niveles no tóxicos a través de la complejación. Esto es particularmente cierto cuando un complejo metal-ligante orgánico no es muy soluble, como es el caso de los complejos de ácidos húmicos y otros componentes de elevados pesos moleculares de la materia orgánica.
4. La formación de compuestos de coordinación juega un papel muy importante en el intemperismo de rocas y minerales. Los líquenes, así como bacterias y hongos, provocan la desintegración de las superficies de las rocas a las cuales están unidas, esto es, a través de la producción de sustancias orgánicas quelantes.
5. Los ligantes de origen natural son de tremenda importancia en la transportación y concentración de metales en una variedad de depósitos comerciales, como en las turbas.
6. Varios tipos de sustancias complejantes funcionan como acarreadores de metales pesados en aguas naturales.
7. La interacción del Al^{3+} con materia orgánica, es de considerable importancia en el control del nivel de Al^{3+} en la solución acuosa de suelos ácidos.

En el suelo existe un balance entre los iones metálicos presentes en la fase acuosa (iones libres y/o compuestos de coordinación solubles) y en las formas insolubles minerales y orgánicas. La cantidad de micronutrientes disponibles para las plantas en un momento dado, está afectado no solamente por la síntesis y destrucción de los ligantes bioquímicos, sino por las transformaciones realizadas por los microorganismos. Las bacterias, actinomicetos y hongos requieren de los mismos micronutrientes que las plantas superiores y, por lo tanto, inmovilizan los micronutrientes disponibles cuando los niveles no son los óptimos para el crecimiento. Entonces, los microorganismos tienen dos efectos opuestos en la disponibilidad de los micronutrientes, esto es, la disolución a través de

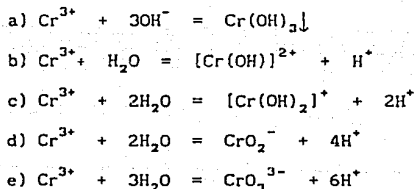
la producción de ligantes y la competencia.

1.5 PROPIEDADES QUIMICAS DEL CROMO

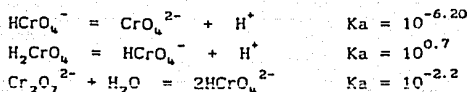
Además de la afinidad relativa de los iones metálicos libres por los grupos funcionales biológicos, se ha reconocido ampliamente, que la toxicidad depende de la forma o especies del metal a las cuales el organismo ha sido expuesto. En los ambientes acuáticos y del suelo, la especiación del metal esta determinada por la combinación de las propiedades químicas del metal individual y los efectos moderadores de las condiciones ambientales exteriores. Las especies posibles, en el caso del cromo, se ilustran en la TABLA I.1.

El cromo tiene una configuración electrónica $[Ar] 3d^5 4s^1$. Puede existir en varios estados de oxidación, pero los más comunes en el ambiente son cromo (III) y (VI). El ion cromo (III) tiene un carácter ácido y los iones hidroxilo se condensan formando especies con grupos hidroxilo como puentes. Por adición posterior de base se forman especies poliméricas solubles de peso molecular muy grande y, ocasionalmente, geles verde-oscuro del óxido hidratado.

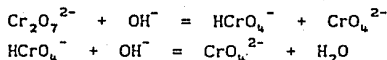
Existen complejos polinucleares en los que, dos o a veces más átomos metálicos, están unidos por grupos hidroxilo puentes ó, con menos frecuencia, forman un grupo lineal Cr-O-Cr. En la FIGURA III.20 se observa un diagrama de predominio de especies en función del pH para el Cr (III). Los equilibrios que allí se representan son:



En soluciones básicas y a pH superior a 6, el CrO_3 forma el ion tetraédrico de color amarillo CrO_4^{2-} . A un pH comprendido entre 2 y 6, aproximadamente, existe un equilibrio entre el HCrO_4^- y el ion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de color rojo a naranja. En valores de pH inferiores a 1 la especie principal es el H_2CrO_4 . Los equilibrios son los siguientes (Ringboom, 1979):



Además existen los equilibrios correspondientes a la hidrólisis básica:



Los equilibrios que dependen del pH son bastante lábiles y por adición de cationes que forman cromatos insolubles, por ejemplo, Ba^{2+} , Pb^{2+} ó Ag^+ , precipitan los cromatos en vez de los dicromatos (Cotton y Wilkinson, 1986).

| TABLA I.1 ESPECIES METÁLICAS DE CROMO EN AMBIENTES ACUÁTICOS Y DEL SUELO | | |
|--|---|------|
| FORMA FÍSICOQUÍMICA | EJEMPLO | FASE |
| Ion metálico libre | $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}$ | L |
| compuestos de coordinación Inorgánicos (A,B) | $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | I |
| | $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ | O |
| | $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | U |
| | $[\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, $[\text{CrF}_2]^{2+}$ | I |
| | $[\text{CrF}_2]^{2+}$, $[\text{CrF}_3]$ | D |
| compuestos de coordinación orgánicos (B) | $\text{Cr}(\text{EDTA})$ $[\text{Cr}(\text{M. orgánica})]_{\text{sol}}^{3+}$ | A |
| coloides y grandes polímeros | Orgánicos/Inorgánicos | P |
| unidos a superficies (óxidos) adsorbidos | $>\text{Fe} \text{ o } \dots \text{Cr}(\text{VI})$ | T |
| | $\text{Cr}(\text{VI})\text{-M. orgánica}$ | I |
| | $[\text{Cr}(\text{M. orgánica})]_{\text{insol}}^{3+}$ | C |
| sólido, redes (A) | FeCr_2O_4 | U |
| | | L |
| | | A |
| | | D |
| | | O |

(A) Cotton y Wilkinson, 1986
(B) Ringboom, 1979

1.6 DETERMINACION ANALITICA DE CR

1.6.1 MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETECCIÓN

Es inevitable que, a medida que la legislación ambiental se torna más prolífica, surja una vigilancia más cuidadosa del contenido de iones metálicos en residuos sólidos y líquidos. Es deseable que la metodología analítica que se desarrolle sea rápida, sensible, barata y precisa. Además de estas condiciones, debe ser también capaz de manejar adecuadamente los distintos tipos de matrices de las muestras en estudio. En el caso de los suelos y de muestras de agua, las matrices pueden ser tremendamente complicadas y difíciles de manipular. En este aspecto, los pretratamientos requeridos para transformar las muestras de tal manera que puedan ser analizadas, deben ser tomados en serio tanto o más que el mismo método de detección (Lester, 1987).

Existen varios métodos analíticos para la detección de metales pesados, entre los principales se encuentran: algunos métodos colorimétricos, voltamperometría, electrodos específicos, espectrometría de masas, espectroscopia de emisión, absorción atómica sola o combinada con horno de grafito, activación de neutrones, fluorescencia de rayos X y plasma (ICP). Sin embargo, en prácticamente ninguna de éstas se realiza investigación para afrontar los problemas que surgen de tratar con matrices complejas (Lester, 1987).

La determinación de cromo en altas concentraciones no es difícil. Los métodos más utilizados son las titulaciones iodométricas, la polarografía, la fotometría con azul de metileno, cromatografía de gases de complejos volátiles, como acetilacetona (2,4 pentanodiona), absorción atómica, la combinación de absorción atómica con horno de grafito, voltamperometría de redisolución anódica, fluorescencia de rayos X, activación de neutrones, plasma (ICP) y masas. Estas dos últimas, tienen la ventaja de que se pueden determinar simultáneamente todos los elementos que constituyen la muestra (Slavin, 1981). Sin embargo, cuando se pretende cuantificar bajas concentraciones de cromo surgen las complicaciones. Estas incluyen desde el método de muestréo, la preparación de la muestra, el análisis y la interpretación de los resultados (Merian, 1991).

1.6.2 PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA: DIGESTIÓN ÁCIDA

Antes de la determinación total de metales pesados en una muestra sólida, se requiere ponerlos en disolución, esto ocurre en la mayoría de las técnicas analíticas, a excepción de cuando se utiliza análisis de activación de neutrones y fluorescencia de rayos X. Los procedimientos accesibles para incorporar los metales pesados a solución dependen del tipo de matriz y, en general, se agrupan en tres clases: fusión con sales fundidas, calcinación seguida de disolución ácida y digestiones ácidas (Carrondo, 1984). Los métodos de fusión aumentan el contenido de sales, lo que puede ocasionar problemas cuando la cuantificación total se realiza mediante absorción atómica. La calcinación puede ocasionar pérdidas debido a volatilización, como en el caso del plomo y cadmio, y no permite siempre la recuperación total de los metales (Gorsuch, 1970; Carrondo, 1979). En las digestiones ácidas se han utilizado una gran variedad de ácidos y mezclas de éstos para la digestión de muestras de suelo y de agua. La complejidad de los procedimientos, va desde una digestión en una sola etapa con ácido nítrico para la determinación de cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y cinc; hasta una digestión en varias etapas utilizando ácidos nítrico, perclórico y fluorhídrico, lo que produce una disolución más profunda de la matriz, ya que se solubilizan los metales más refractarios de la matriz inorgánica insoluble.

Algunos ácidos no son recomendables para la determinación de algunos metales específicos. Por ejemplo, el ácido sulfúrico provoca la formación de sulfatos insolubles, lo que da lugar a bajos porcentajes de recuperación en el caso del plomo.

En muchos casos, se han observado bajos porcentajes de recuperación en algunas situaciones en donde las digestiones en cuestión, parecían ser apropiadas para otros metales de la misma muestra. Esto parece indicar que los metales requieren de distintos grados de digestión, de tal manera que se solubilizan totalmente. En la mayoría de los casos, será necesario evaluar cuando una digestión es "completa" o utilizar una técnica estandarizada y reproducible. Lo anterior requiere de un grado considerable de destreza y experiencia para lograr porcentajes de recuperación reproducibles. Por lo pronto, se ha reconocido que los lodos residuales y los suelos son matrices

difíciles y por lo tanto deben tratarse con cuidado; por ejemplo May y Stoeppler (1984) digirieron lodos residuales con una mezcla de ácido nítrico-perclórico durante 8 horas, mientras que se necesitaron 3 horas para digerir alimentos y solo 1.25 horas para algunos materiales biológicos. Como ya se mencionó, en las digestiones ácidas se requiere de tiempos prolongados y una supervisión periódica, ya que existe el peligro de proyecciones si no se tiene el cuidado adecuado; además se debe de utilizar una campana especial para vapores de perclórico (Barret, 1978). La búsqueda de una técnica rápida de digestión ha llevado a varios investigadores a utilizar el horno de microondas (HMO) como una fuente de calor en un sistema de digestión a bajas temperaturas (Abu-Samra *et al* 1975). Las mezclas ácidas se calientan internamente por un campo electromagnético oscilante, dando como resultado una digestión rápida, eficiente y sin peligros.

El uso de las microondas, como se describió por primera vez por Abu-Samra *et al* (1975) es una de las contribuciones más importantes para la determinación de macro y microelementos en muestras biológicas, minerales, de suelos, sedimentos y rocas.

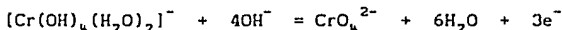
En la búsqueda de una alternativa rápida para la cuantificación de cromo total en suelos, se utilizó una bomba comercial para digestión ácida en microondas. En este trabajo, se desarrolló una técnica de digestión para suelos de Xochimilco, debido a que las técnicas publicadas anteriormente por Lamothe *et al* (1986), Papp *et al* (1987) y Page *et al* (1987) no resultaron eficaces para este tipo de suelos. Los inconvenientes que se presentaron fueron: disolución parcial del suelo y exceso de tiempo en la digestión. La técnica desarrollada soluciona, estos dos problemas (sección II.4) para nuestras muestras.

1.6.3 DATOS ELECTROQUÍMICOS DEL CROMO

Debido a que las especies de interés en este trabajo son Cr (III) y Cr (VI) se hará referencia solamente a los datos electroquímicos de estas dos especies y en particular en soluciones de NaOH de concentraciones cercanas a 0.1M, ya que este fue el electrolito soporte utilizado.

CR (III)

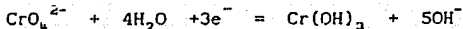
Heyrovsky estudió la electrooxidación de esta especie en el electrodo de gota de mercurio, y encontró que Cr(III) en una solución 0.1M de hidróxido de potasio daba lugar a una onda anódica con un potencial de media onda de -0.14 V. La corriente límite estaba controlada por la difusión y la reacción correspondía a una oxidación irreversible de Cr(III) a cromato:



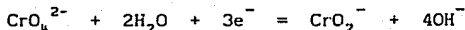
El potencial de media onda variaba con la concentración de hidróxido, además encontró que la especie $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ participaba en reacciones de dimerización en soluciones alcalinas con la formación de una especie binuclear polarográficamente inactiva.

CR(VI)

El ion cromato en medio alcalino produce una preonda con un máximo que es muy pronunciado en valores de pH bajos. La preonda esta influida no solo por el pH, sino también por la fuerza iónica, la concentración de cromato y la naturaleza del electrolito soporte. El potencial de media onda de la reducción del ion cromato a Cr(III) es independiente del pH de las soluciones alcalinas, pero varía con la concentración del electrolito soporte (Tondeur *et al*, 1962). En medios muy alcalinos, el ion cromato produce una onda controlada por la difusión (irreversible) que corresponde al intercambio de tres electrones. Lingane y Kolthoff (1940) propusieron que hidróxido de sodio 1M es el electrolito soporte más adecuado para la determinación polarográfica del ion cromato. La reacción al electrodo que ocurre es:



ó



Gupta *et al* (1975) encontraron que el ion dicromato en NaOH 0.1M, T=30°C, pH=12.1 tenía un potencial de media onda de -1.070 V (vs SCE). Mientras que Tondeur *et al* (1962) para el mismo ion y también en NaOH 0.1M, encontraron que el potencial era de -1.015 V (vs SCE).

1.7 ESPECIACION DEL CROMO

Como se ha mencionado anteriormente y dado que se ha establecido que la forma trivalente del cromo, Cr(III), es relativamente inofensiva y que la forma hexavalente, Cr(VI), es tóxica (National Academy of Sciences, 1980), se han realizado esfuerzos especiales para lograr la separación de estos compuestos de cromo. En la literatura química se ha utilizado el término de especiación, para esta separación y determinación de los estados de valencia de los metales. Normalmente, se han utilizado métodos cromatográficos, polarográficos, y algunos otros métodos químicos para separarlos y otro método de detección para determinar Cr en cada una de las fracciones.

Cresser y Hargitt (1976) utilizaron una resina de intercambio aniónico para retener Cr (VI) de extractos de suelo. Se utilizó absorción atómica para determinar el Cr (III) no retenido, y se realizó un análisis de cromo total para determinar Cr (VI) por diferencia. En cambio, Isozaki et al (1983) realizaron la especiación de cromo utilizando una resina catiónica combinada con horno de grafito.

Se ha determinado cromo total al extraerlo con pirrolidín ditiocarbamato de amonio en metil isobutil cetona (MIBK) luego de oxidar el Cr (III); el Cr(VI) se extrae a pH controlado y mediante el método anterior (Otabong, 1989).

Cranston et al (1978) coprecipitaron Cr (III) y Fe (III) de agua de mar en pH=8. Lo mismo se ha realizado pero en presencia de Al(III) (Hiraide et al 1976); en cambio en el caso de Cr(VI) se han utilizado sulfatos de plomo (Martin et al 1982, Zhang et al 1983) y bario (Yamazaki, 1980). Sin embargo, en los métodos que utilizan hierro se presentan varios problemas: si la determinación se hace mediante colorimetría o absorción atómica la presencia de Fe^{3+} provoca interferencias; además el uso de métodos de precipitación implica el riesgo de adsorción de otros elementos en el precipitado, como puede ser Cr (VI).

Es importante mencionar que la separación de metales en lodos residuales y suelos en todas las formas fisicoquímicas posibles (mencionadas en la sección I.4.2 FIGURA 1.4), no es totalmente posible con las técnicas actuales. Esto se debe principalmente a las limitaciones de las técnicas analíticas debidas a interferencias provocadas por la compleja naturaleza de la matriz. Sin embargo, se ha obtenido información muy valiosa utilizando

extracciones mediante reactivos químicos selectivos. Ya sea en extracciones discretas (un solo reactivo extraerá una fracción del metal a especiar), o secuenciales en donde varios reactivos en diferentes etapas liberan distintas formas del metal (Lester, 1987).

En el caso del cromo se han utilizado distintos métodos de extracción (Bartlett *et al* (1976a), Bloomfield *et al* (1980) y Grove *et al* (1980)) pero ninguna de estas soluciones extrae al 100% solamente un estado de oxidación, además que los resultados varían en función del contenido de materia orgánica del suelo. Es por esto que el objetivo principal de este estudio es el de establecer algún método analítico capaz de especiar al cromo en sus dos estados de oxidación.

CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL

II.1 REACTIVOS Y EQUIPO

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. En las mediciones polarográficas se utilizó mercurio tridestilado marca Merck.

Los análisis de rutina en suelos y las extracciones se realizaron en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del Instituto de Geografía, UNAM. El equipo utilizado fue: agitador mecánico marca Eberbach modelo 6000; horno de microondas para uso doméstico Hotpoint modelo RE1450G, bombas Parr de teflón para digestión ácida, modelo 4782 con capacidad de 45 mL y centrifuga Clay Adams modelo Dynac Centrifuge.

Las mediciones de absorción atómica se realizaron en un equipo marca Varian modelo SpectraA 400A del Laboratorio de Química Ambiental del Programa de Química e Ingeniería Química Ambiental de la Facultad de Química, UNAM.

Los estudios polarográficos se realizaron en un equipo Metrohm 663 Va Stand Series 05, del Laboratorio de Electroquímica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

II.2 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS

Se realizaron utilizando las técnicas descritas en el Anexo I.

II.3 MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE CROMO

II.3.1 ABSORCIÓN ATÓMICA

Se preparó una solución patrón de 100.00 ppm de Cr(VI) disolviendo 0.28289g de $K_2Cr_2O_7$ ($9.6155 \times 10^{-4} M$) en agua y completando a un volumen de 1000 mL. A partir de ésta se prepararon 100 mL de los siguientes estándares: 1.00, 2.00, 5.00 y 10.00 ppm de Cr(VI), y de esta última: 0.200 y 0.500 ppm.

Condiciones del equipo:

longitud de onda:

slit:

flama: acetileno-óxido nitroso

La llama de acetileno-óxido nítrico, tiene una temperatura máxima de 2900°C y se utiliza para determinar elementos que forman óxidos refractarios. También se utiliza para evitar interferencias químicas que pueden estar presentes en llamas de menores temperaturas (Perkin Elmer, 1982).

III.3.1.1 ADICIONES ESTÁNDAR

Debido a la complejidad de la matriz en las soluciones que se determinaron, es decir extractos de suelo o soluciones producto de la digestión ácida de suelos, se utilizó el método de las adiciones estándar. Esta es una técnica que hace posible trabajar en la presencia de interferencias y, aun así, realizar determinaciones precisas de la concentración del analito (Perkin Elmer, 1982).

Se tomaron tres alícuotas de la muestra. Se diluyó la primera a un volumen conocido. A las otras dos se les adicionaron cantidades distintas de un estándar conocido de Cr y se llevaron al mismo aforo que la primera. Se determinaron las absorbancias de cada solución y luego se representaron gráficamente vs la concentración. Se extrapoló la línea resultante a cero de absorbancia. El valor de la concentración cuando la absorbancia es cero, corresponde a la concentración del metal en la solución diluida de la muestra.

II.3.2 POLAROGRAFÍA

II.3.2.1 EL ELECTROLITO SOPORTE

Se empleó una disolución de NaOH 0.1M. La solución se preparó con agua recién hervida de acuerdo a Ayres (1980).

II.3.2.2 SOLUCIONES DE CROMO

Cr(III): se utilizó una solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.0999M preparada en medio básico (NaOH 0.1M).

Cr(VI): se utilizó una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.0999M.

II.3.2.3 LOS ELECTRODOS

Para el trazo de las curvas i vs E se empleó el clásico montaje de tres electrodos.

ELECTRODO DE TRABAJO: Electrodo de gota de mercurio, con un diámetro interno de 0.05 mm y tamaño de gota de 0.4 mm³.

ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag/AgCl/KCl(3 mol/L), la composición del electrolito intermedio en este caso fue NaOH 0.1M, dado que ese fue el electrolito soporte.

ELECTRODO AUXILIAR: Platino.

II.3.2.4 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD

Para determinar el dominio de electroactividad se procedió de la siguiente manera: en la celda del equipo se colocaron 20mL del electrolito soporte NaOH 0.1M, se sumergieron en ella los tres electrodos. Se burbujeó N₂ durante 5 minutos para eliminar el O₂ disuelto en la solución y se mantuvo sobre ella una atmósfera de N₂ durante el trazo de las curvas.

II.3.2.5 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA CORRIENTE LÍMITE EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CROMO AGREGADO

Se trazaron las curvas i vs E primero para el electrolito soporte, luego para las adiciones tanto de Cr(VI) como de Cr(III). Luego de cada adición se burbujeó la solución con N₂ durante 5 minutos, y luego se trazó la curva (bajo atmósfera de N₂).

Cuando se necesitó la presencia de extracto de suelo, se trazó el polarograma del extracto sin cromo, y luego se realizaron las adiciones correspondientes de este elemento.

Para cuantificar la concentración de cromo en los extractos de suelo, primero se trazó el polarograma del extracto problema y luego se utilizó el método de adiciones patrón, es decir se realizaron adiciones de cromo de concentración conocida. Se representó gráficamente luego la corriente vs la concentración (M), se realizó una extrapolación y el valor de la

concentración cuando la corriente es cero, resultó ser la concentración del extracto problema.

II.4 DETERMINACIÓN DE CROMO TOTAL

Para determinar cromo total se establecieron dos técnicas de digestión, la primera en crisoles de platino y la segunda utilizando el Horno de Microondas. En un principio, ésta última presentó bastantes problemas, dado que existe poca información. Esta fue la razón por la que se tuvieron que realizar varios experimentos para adaptar las técnicas que se encuentran en la literatura. En la TABLA II.1 se muestran las técnicas utilizadas.

| TABLA II.1 TECNICAS UTILIZADAS PARA DETERMINACION DE CROMO TOTAL EN SUELOS MEDIANTE DIGESTION ACIDA | | | |
|--|--|---|--|
| | Papp&Fischer (1987) | Page (1987) | Lamothe (1986) |
| HNO ₃ | 0.5g suelo + 5mL de ac. se colocan en una parrilla a 130° durante 20 min. ENFRIAR | 0.5g suelo + 3mL ac + | 0.1g suelo + 2mL de ac. + 5mL de una mezcla (7:3) HCl-HF 60 segs en HMO, Pot=3(*) |
| HClO ₄ | 2mL en HMO. POT=30% durante 45min. ENFRIAR. | 0.5mL calentar hasta vapores de HClO ₄ . ENFRIAR. | ENFRIAR y agreg. 93 mL de H ₂ BO ₃ al 1.5%, 10min en HMO alta pot. |
| HF | 4mL en HMO. POT 30% ENFRIAR. | 5mL calentar a 200-225°C ba o de arena evap. a seq. ENFRIAR. | |
| HNO ₃ | 2mL evap. seq. 130°C. ENFRIAR. | Agua 2mL + gotas de HClO ₄ evap. seq. ba o de arena. ENFRIAR. | |
| HCl6M | 5mL calentar 15 min en parrilla para disolver residuos. | 5mL + 5mL agua hasta ebullicion lenta. | |
| <p>Nota: HMO= horno de microondas *SE MODIFICO EL TIEMPO A 35 MIN. Y AUN ASI NO OCURRIO LA DISOLUCION.</p> | | | |

Es importante recordar que el fabricante de las bombas de digestión no recomienda el uso de HClO_4 , ya que puede producirse una explosión. El ácido perclórico reacciona violentamente con la materia orgánica y además se debe considerar que en los sistemas cerrados se alcanzan altas presiones y temperaturas con lo que el riesgo se incrementa. No obstante sin adicionar ácido perclórico no fue posible lograr la disolución total del tipo de suelo utilizado (Xochimilco B), con alto porcentaje de materia orgánica. El problema del riesgo de explosión con HClO_4 se evitó predigiendo la muestra con ácido nítrico, mediante el cual se destruye la materia orgánica. Posteriormente ya sin peligro, se adiciona el ácido perclórico y fluorhídrico para atacar los componentes inorgánicos. A continuación se describen las dos técnicas utilizadas para determinación de cromo total (en crisol de platino y en HMO).

Digestión de suelo para Determinación de cromo total. (Papp & Fischer 1987 y Page 1987)

- a. Pesar 0.3 g de suelo tamizado en malla 100 en un crisol de platino.
- b. Adicionar 5 mL de HNO_3 conc., y calentar en una parrilla a 130°C hasta reducir el volumen a la mitad. Enfriar.
- c. Agregar 5 mL de HF , colocar el crisol en un baño de arena y taparlo dejando una abertura muy pequeña. Calentar el crisol a una temperatura de $200\text{--}225^\circ\text{C}$ y evaporar el contenido a sequedad. Enfriar.
- d. Agregar 2 mL de agua y unas gotas de HClO_4 . Colocar el crisol en el baño de arena y evaporar el contenido a sequedad. Si permanecen puntos de materia orgánica a los lados o en la tapa del crisol, dirigir la flama de un mechero Beker a los lados o en la tapa del crisol hasta que la materia orgánica sea oxidada. Enfriar.
- e. Agregar 5 mL de HCl 6N y 5 mL de agua. Calentar el crisol hasta que la solución ebulle suavemente. Si la muestra no se disuelve completamente evaporar la solución a sequedad y repetir el procedimiento, empezando con una gota de H_2SO_4 , 5 mL de HF y 0.5 mL de HClO_4 .
- f. Cuando el residuo se disuelve completamente en HCl , filtrar la muestra, lavar bien el papel filtro y transferir a un matraz volumétrico de 100 mL.

Digestión de suelo para Determinación de cromo total. En horno de microondas.

- a. Colocar 0.1 g de suelo en la bomba de digestión (Parr en nuestro caso), agregar 2 mL de ácido nítrico y colocar en el HMO con una potencia de 2 durante 30 minutos. Enfriar.
- b. A la suspensión resultante agregar 3 mL de ácido fluorhídrico y 0.5 mL

de ácido perclórico, colocar la bomba en el HMO con una potencia de 2 durante 45 min. y finalmente enfriar.

c. La solución resultante se completa a un volumen de 25 mL y mediante adiciones estandar se procede a cuantificar por absorción atómica.

II.5 ESPECIACIÓN DE CROMO III Y VI MEDIANTE EXTRACCIONES

II.5.1 EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M PH=9.85

Se realizaron con tris [(hidroximetil)-aminometano $C_4H_{11}NO_3$] 0.2M a un pH de 9.85, con el objeto de determinar si esta sustancia extrae selectivamente Cr(VI) en altos rendimientos como lo informan Bloomfield y Pruden (1980). Se realizaron 2 experimentos con un suelo al cual previamente se le había agregado una cantidad conocida de Cr(VI) (a, b), dos con suelo sin Cr(VI) adicionado (c, d) y otro con una mezcla de Cr(III y VI) (e):

a. Se agitó 1 g de suelo (con Cr VI adicionado) con 10mL de agua durante 24 horas, se filtró. Del extracto obtenido se tomaron 3mL, se completaron a un volumen de 10mL, y se cuantificó la concentración de cromo presente mediante absorción atómica. Del sólido obtenido se tomó 0.1g y se digirió en HMO o en crisol de platino y perilla. La solución resultante se completó a un volumen de 10mL (solución madre) y de ésta se realizaron adiciones estándar (con el objeto de evitar interferencias de matriz) de la siguiente manera:

1. 3mL de la solución madre se completaron a un volumen de 10mL.
2. 3mL de la solución madre más 1.2mL de una solución de 2.5 ppm, se completaron a un volumen de 10mL.
3. 3mL de la solución madre más 2.4mL de una solución de 2.5 ppm, se completaron a un volumen de 10mL. Finalmente se leyó en absorción atómica. El propósito de este experimento fue determinar la concentración de Cr(VI) extraíble con agua.

b. Se agitó 1 g de suelo (con Cr VI adicionado), con 10mL de tris 0.2M de pH=9.85 durante 24 horas, se filtró. Del extracto obtenido se tomaron 3mL, se completaron a un volumen de 10mL y se cuantificó el cromo presente mediante absorción atómica. Se siguió después el mismo procedimiento que en el caso del agua (a).

El propósito de este experimento fue determinar la concentración de Cr(VI) extraíble con Tris y compararla con la que se obtiene de la extracción con agua.

c. Se agitó 1 g de suelo (sin Cr(VI)) con agua durante 24 horas, se filtró. Del extracto obtenido se tomaron 3mL, se completaron a un volumen de 10mL, y se cuantificó el cromo presente mediante absorción atómica. Del sólido obtenido se tomó 0.1g y se digirió en HMO o en crisol de platino y perilla. La solución resultante se completó a un volumen de 10mL (solución madre) y de ésta se realizaron adiciones estándar de la siguiente manera:

1. 3mL de la solución madre se completaron a un volumen de 10mL.
2. 3mL de la solución madre más 1.2mL de una solución de 2.5 ppm, se completaron a un volumen de 10mL.
3. 3mL de la solución madre más 2.4mL de una solución de 2.5 ppm, se

completaron a un volumen de 10mL.

Finalmente se leyó en absorción atómica. El propósito de este experimento fue obtener los blancos correspondientes a los experimentos anteriores.

d. Se agitó 1 g de suelo, sin Cr(VI) adicionado, con 50mL de tris 0.2M de pH=9.85 durante 24 horas, se filtró. Luego se siguió el mismo procedimiento que en el caso del agua (a). El propósito de este experimento fue encontrar los blancos correspondientes a los experimentos anteriores.

e. Se agitó 1 g de suelo (adicionado con Cr(III) y (VI)), con 10mL de tris 0.2M de pH=9.85 durante 24 horas, se filtró. Del extracto obtenido se tomaron 3mL, se completaron a un volumen de 10mL, y se cuantificó el cromo presente mediante absorción atómica. Luego se siguió el mismo procedimiento que en el caso del agua (a).

El propósito de este experimento fue cuantificar la cantidad de Cr(VI) que puede extraerse con Tris en un suelo con cromo en los dos estados de oxidación.

II.5.1.1 EXTRACCIONES CON TRIS MODIFICADAS PARA AUMENTAR EL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN.

Para aumentar y mejorar los resultados obtenidos se realizaron modificaciones a los esquemas experimentales presentados anteriormente, llegándose a los siguientes:

a. Se agitaron con agua durante 24 horas, 2 g del suelo al que se había adicionado Cr(VI), se filtró. Del extracto se tomaron 3mL, se completaron a un volumen de 10mL y se cuantificó el cromo presente mediante absorción atómica. Del sólido obtenido se tomó 0.1g y se digirió en HMO o en crisol de platino y parrilla. La solución resultante se completó a un volumen de 10mL (solución madre) y de ésta se realizaron adiciones estandar de la siguiente manera:

1. 3mL de la solución madre se completaron a un volumen de 10mL.
2. 3mL de la solución madre más 1.2mL de una solución de 2.5 ppm, se completaron a un volumen de 10mL.
3. 3mL de la solución madre más 2.4mL de una solución de 2.5 ppm, se completaron a un volumen de 10mL.

b. Se agitaron con 50 ml. de tris 0.2M de pH=9.85 durante 24 horas, 2 g del suelo al que se le había adicionado Cr(VI), se filtró. El suelo que quedó se lavó con 25 mL más y los dos extractos se leyeron en absorción atómica. Luego se siguió el mismo procedimiento que en el caso del agua (a).

c. Se agitaron con agua durante 24 horas, 2 g de suelo sin Cr(VI) adicionado, luego se filtró. Del extracto obtenido se tomaron 3mL y se completaron a un volumen de 10mL, se cuantificó el cromo presente mediante absorción atómica. Del sólido obtenido se tomó 0.1g y se digirió en HMO o en crisol de platino y parrilla. La solución resultante se completó a un volumen de 10mL (solución madre) y de ésta se realizaron adiciones estandar de la siguiente manera:

1. 3mL de la solución madre se completaron a un volumen de 10mL.
2. 3mL de la solución madre más 1.2mL de una solución de 2.5 ppm, se completaron a un volumen de 10mL.

3. 3mL de la solución madre más 2.4mL de una solución de 2.5 ppm, se completaron a un volumen de 10mL. Finalmente se leyó en absorción atómica.

d. Se agitaron con 50 mL de tris 0.2M de pH=9.85 durante 24 horas. 2 g de suelo, sin Cr(VI) adicionado, se filtró. El suelo que quedó se lavó con 25 mL más y los dos extractos se leyeron en absorción atómica. Luego se siguió el mismo procedimiento que en el caso del agua (a).

II.5.2 EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M , EN PH=13 AJUSTADO CON NAOH 8M.

a. Se agitaron durante 24 horas 2 g de suelo con 10 mL de agua, para permitir que la mezcla alcanzara el equilibrio. Se adicionó luego Cr(VI) ($K_2Cr_2O_7$ $3.52 \times 10^{-3} M$) y se agitó un día más. Luego se extrajo con 50mL de tris 0.2M más NaOH 8M para llevar el pH a 13, durante 24 horas, después se filtró. El suelo que quedó se lavó con 25 mL más de tris y los dos extractos se completaron a un volumen de 100 mL para determinar luego la cantidad de Cr (VI) recuperada mediante absorción atómica. El procedimiento de extracción anterior se repitió dos veces más, por lo que se obtuvieron 3 soluciones de extracción de cada suelo.

b. Se agitaron durante 24 horas, 2 g de suelo con 10 mL de agua, se agregó ácido sulfúrico 0.75 M para ajustar el pH a 4. Una vez equilibrado el suelo se agregó Cr(VI) ($K_2Cr_2O_7$ $3.51 \times 10^{-3} M$) y se agitó un día más. Se repitió el procedimiento de extracción realizado en (a) tres veces, obteniéndose también 3 soluciones de extracción.

c. Se agitaron durante 24 horas, 2 g de suelo con 10 mL de agua, se agregó ácido sulfúrico 0.75M para ajustar el pH a 2. Una vez equilibrado el suelo se agregó Cr(VI) ($K_2Cr_2O_7$ $3.51 \times 10^{-3} M$) y se agitó un día más. Se repitió el procedimiento de extracción realizado en (a) tres veces, obteniéndose también 3 soluciones de extracción.

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 DESCRIPCIÓN DE SUELOS

Mediante las técnicas mencionadas en el Anexo I se obtuvieron los siguientes resultados.

| TABLA III.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA DESCRIPCIÓN DE SUELOS | | |
|--|----------------------|-------------|
| | SUELO A | SUELO B |
| pH AGUA (1:5) | 7.48±0.01 | 8.8±0.02 |
| pH CaCl ₂ (1:5) | 7.29±0.02 | 8.51±0.01 |
| M.ORG. (%) | 7.20±0.15 | 5.36±0.24 |
| M.ORG. TOT. (100°C) % | 8.47±0.06 | 7.29±0.02 |
| M.ORG. TOT. (375°C) % | 8.11±0.20 | 6.99±0.19 |
| CONDUCTIVIDAD (mΩ ⁻¹) | 20.95±0.02 | 7.52±0.02 |
| PUNTO DE SAT. (ml/250g) | 273.8±0.02 | 271.2±0.02 |
| DENSIDAD APARENTE (g/cm ³) | 0.666±0.008 | 0.564±0.007 |
| CAP. INTERCAM. (meq/100g) | 52.12±0.30 | 53.29±0.24 |
| COLOR SECO | pardo gris oscuro | gris pardo |
| COLOR HUMEDO | negro | negro |

Suelo A = Xochimilco
 Suelo B = Xochimilco 11.11.89
 ± = Intervalo de confianza

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo es encontrar un método de especiación de Cr(VI) y Cr(III) para extractos de suelo con alto contenido en materia orgánica natural (MON). Para que el Cr (VI) se transforme a Cr (III) se requiere que exista un agente reductor, que en el caso de los suelos lo pueden conformar la materia orgánica y la presencia de protones. En efecto, en medio ácido el poder oxidante del cromo (VI) es muy grande y por tanto puede reaccionar fácilmente. Por lo tanto, los dos parámetros más importantes que se deben considerar en un estudio de reducción de cromo en suelos son el % de materia orgánica y el pH. Además, es importante informar otros parámetros del suelo para poder analizar si los

resultados obtenidos son extrapolables a otras condiciones.

Es por ello que se requirió buscar suelos que tuvieran gran cantidad de materia orgánica natural y, además, presentaran condiciones similares de pH a las de los suelos contaminados. Dentro de la cuenca de México, se seleccionaron los suelos de la zona de Xochimilco ya que presentan altos porcentajes de materia orgánica como lo indican los análisis realizados (TABLA III.1).

Los experimentos de extracción se realizaron en el suelo Xochimilco B, por presentar un pH más parecido al de los suelos de la zona de Tultitlan, Mex. contaminados con cromo hexavalente. Estos suelos no contienen tanta materia orgánica como los seleccionados, pero en caso de que se confirmara que su adición induce la reducción del cromo, será factible fertilizar las áreas contaminadas con humus.

III.2 METODOS DE CUANTIFICACIÓN DE CROMO

III.2.1 ABSORCIÓN ATÓMICA

Se utilizó la técnica de absorción atómica para la cuantificación de cromo total de las muestras de suelos. Se realizó un estudio estadístico de la técnica para cromo, para asegurar que los resultados posteriores no presentaran errores significativos.

III.2.1.1 LINEALIDAD DEL MÉTODO

La curva patrón de cromo es lineal en el intervalo de 0 a 2 ppm, lo cual se corroboró a través de la FIGURA III.1. En la TABLA III.2 se muestran la media y mediana de los valores de absorbancia de los patrones así como la desviación estándar de intervalos de confianza (se realizaron 10 mediciones de cada patrón). En la FIGURA III.2 se muestra la recta obtenida por ajuste de regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados tomando en cuenta todos los puntos.

El intervalo de confianza corresponde a los límites de confianza con

respecto a la absorbancia de cada patrón independiente, sin tomar en cuenta la regresión lineal, a partir de la fórmula que se indica en el Anexo II.

Se confirmó que se cumplen las condiciones en las que puede aplicarse el método de los mínimos cuadrados para la regresión lineal, como se indica en el Anexo II. La condición de independencia se cumple en el caso estudiado, pues se realizó un ajuste a 0 entre cada lectura de absorbancia, de tal manera que la lectura inmediata anterior no afecta a la siguiente. En lo que se refiere a la condición de normalidad, se puede observar en la TABLA III.2 que la media de los valores de absorbancia de cada patrón tiende a coincidir o estar cercana a la mediana, lo cual indica un comportamiento normal; además que la varianza muestral permanece prácticamente constante.

| PATRON | | MEDIA (ABS) | MEDIANA (ABS) | DESVIACION ESTANDAR | INTERVALO DE CONF.* (±) |
|--------|--|----------------|------------------|------------------------|-------------------------------|
| (ppm) | $\times 10^6$ K Cr O ₂ 7 | | | | |
| 0.2 | 1.92 | 0.0103 | 0.011 | 0.00142 | 0.00146 |
| 0.4 | 3.85 | 0.0208 | 0.021 | 0.00132 | 0.00106 |
| 1.0 | 9.62 | 0.0612 | 0.061 | 0.00135 | 0.00117 |
| 2.0 | 19.23 | 0.1216 | 0.121 | 0.00117 | 0.00120 |

* si $\nu=9$, $\alpha/2=0.005$ y $t(\alpha/2)=3.250$

Para determinar si las varianzas son significativamente diferentes, es decir, si provienen de la misma varianza poblacional (Kreyszig, 1981), se realizó la prueba estadística de F, que se explica en el Anexo II.

La F crítica, en tablas, para 1% de nivel de significación y $n=9$, $m=9$ grados de libertad, es $F=5.35$. Todos los valores de F calculados fueron menores a 5.35, debido a lo cual no se rechazó la hipótesis nula, y las varianzas no fueron significativamente distintas. Por lo tanto:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_{0.4} = \sigma_{1.0} = \sigma_{2.0}$$

con lo que al ser iguales las varianzas, y con esto formar parte de una distribución normal, se concluye que el método de los mínimos cuadrados puede usarse satisfactoriamente para la regresión lineal de los patrones de 0 a 2.00 ppm.

La ecuación obtenida para la regresión lineal, mediante el método anteriormente mencionado, es:

$$y' = -1.605 \times 10^{-3} + 0.0616x$$

Para averiguar la independencia lineal de las variables, se realizó, precisamente la prueba de hipótesis de la independencia lineal de las variables (Miller, 1967), que se encuentra en el Anexo II. La t calculada resultó ser igual a 39.76. Para 8 grados de libertad, y 1% de nivel de significación ($\alpha=0.01$, $\alpha/2=0.005$), t de tablas es 3.355. Con lo que al ser mayor la t calculada podemos rechazar la hipótesis nula con un nivel de significación de 0.01. Lo cual indica que la pendiente de la recta de regresión es significativamente diferente de 0 y la absorbancia presenta dependencia lineal de la concentración.

III.2.1.3 LÍMITE DE DETECCIÓN

Se define como la concentración más baja que puede determinarse y ser estadísticamente distinta al blanco. Si S_t representa el valor total de absorbancia de la muestra, S_b es el valor obtenido para el blanco, y σ es la desviación estándar para estas medidas. La señal del analito es la diferencia $S_t - S_b$. Se puede demostrar que para distribuciones normales $S_t - S_b > 0$ en un nivel de significación de 99% cuando la diferencia $(S_t - S_b) > 3\sigma$. El valor que se recomienda como límite de detección es 3σ . El límite de detección tiende al límite de detección del método a medida que S_b tiende a 0 (Long y Winefordner, 1983).

Se calculó como la concentración, por el método de regresión, que resulta del valor de absorbancia igual al triple del ruido. Se tomó al ruido como la desviación estándar de los dos patrones de más baja concentración.

| TABLA III.3 LÍMITE DE DETECCIÓN. DESVIACIONES ESTÁNDAR DE LA ABSORBANCIA DE LOS PATRONES DE CONC. MAS BAJA | | | | | |
|--|---------------------------------|-----------------------|---------------|---------|---------------------------------|
| PATRON | | | CONCENTRACION | | |
| (ppm) | $\times 10^6$ M $K_2Cr_2O_7$ | σ | 3σ | (ppm) | $\times 10^7$ M $K_2Cr_2O_7$ |
| 0.2 | 1.92 | 1.42×10^{-3} | 0.00426 | 0.09514 | 9.15 |
| 0.4 | 3.85 | 1.03×10^{-3} | 0.00309 | 0.07625 | 7.33 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN = 0.09514 ppm = 9.15×10^{-7} M | | | | | |

III.2.1.4 LÍMITE DE LA CUANTIFICACIÓN

Se define como la concentración arriba de la cual las cuantificaciones se obtienen con un grado de confianza dado. La confianza en la concentración aparente del analito es mayor al límite de la cuantificación. Se recomienda un valor de 10σ , lo que corresponde a una incertidumbre de $\pm 30\%$ en el valor medido ($10\sigma \pm 3\sigma$) con un nivel de confianza de 99%.

De acuerdo a lo anterior, tomando en cuenta la desviación estándar del patrón más pequeño (0.2ppm), encontramos que el límite de la cuantificación es $0.2564 \text{ ppm} = 2.46 \times 10^{-6} \text{ M}$.

III.2.2 POLAROGRAFÍA

Se utilizó polarografía clásica para determinar los potenciales de media onda de los pares Cr(VI)/Cr(III) y Cr(III)/Cr(II). La polarografía diferencial de impulsos se usó, en cambio, para realizar las cuantificaciones en los extractos de suelo. Esto fue debido a que mediante esta técnica se tiene una mejor sensibilidad y límite de detección que en polarografía clásica.

III.2.2.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD

El experimento descrito en II.3.2.4 permitió determinar el dominio de electroactividad para una solución de hidróxido de sodio 0.1M. Se escogió este medio debido a que las extracciones de los suelos se realizarían en

valores de pH cercanos a 13, por lo que NaOH 0.1M sería el medio más apropiado, para evitar que cambios en el pH alterasen las especies de cromo presentes. La FIGURA III.3 muestra los polarogramas correspondientes.

Se encontró la barrera catódica en -2.10V y la barrera anódica en 0.06V, con lo que tenemos un $\Delta E = 2.16V$. Sawyer *et al* (1974) indica, que las barreras de oxidación y reducción de NaOH 1M se encuentran respectivamente en -0.1V y -2.0V vs SCE. Los valores obtenidos se encuentran ligeramente desplazados, sin embargo, la concentración, la densidad de corriente considerada para asignar el potencial de barrera, y el electrodo de referencia, distintos pueden justificar esta ligera diferencia.

La barrera anódica corresponde a la oxidación del Hg, la barrera catódica corresponde a la reducción de Na^+ en sodio amalgamado (Fleck 1967). La sobretensión de reducción del disolvente sobre este electrodo es muy grande, como se puede observar.

III.2.2.2 POTENCIALES DE MEDIA ONDA, ESTUDIO DE REVERSIBILIDAD EN POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

Cr(VI)

En la FIGURA III.4 se muestra el polarograma obtenido con electrodo de gota de mercurio, de acuerdo a la técnica descrita en el apartado II.3.2.5. De este tipo de curva se puede inferir que el Cr(VI) se reduce en dos etapas, ya que se observan 2 ondas en la región catódica.

Al realizar el estudio de la función:

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \log \frac{i_d - i}{i}$$

para la primera onda, se obtuvo la FIGURA III.5, de donde se encuentra que la ordenada al origen, es decir, el potencial de media onda es $-1.022 \pm 1.446 \times 10^{-2}V$ y la pendiente es de 0.16. En el caso que el sistema tuviera un comportamiento nerstiano, el valor de la pendiente sería cercano a $0.059/n$ (si $T=25^\circ C$), en este caso donde $n=3$, el valor debería ser 0.0197. Los resultados anteriores muestran que el sistema no tiene un comportamiento

nerstiano y que, por lo tanto se trata de un sistema lento.

Para corroborar lo anterior se realizó el estudio de la función de Tafel:

$$\log i = \log i_0 - \eta \left(\frac{\alpha n F}{R T 2.3} \right)$$

en la FIGURA III.6 se muestra la gráfica obtenida. En las condiciones experimentales la función anterior toma la siguiente forma ($T=298.15 \text{ K}$, $F/RT=38.92 \text{ V}^{-1}$):

$$\log i = \log i_0 - \eta (\alpha n \cdot 16.9217)$$

De la gráfica obtenemos que $\alpha n = 0.368$, y $\log i_0 = -11.772$. Podemos observar también una buena relación de Tafel, lo cual corrobora la afirmación que éste es un sistema irreversible.

En la literatura (Bard, 1986) se encuentra un potencial de media onda para el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr(III)}$ en $\text{NaOH } 0.1\text{M}$, con un valor de -1.015V vs SCE. El valor encontrado experimentalmente es de -1.022V , se puede realizar una prueba estadística de hipótesis para verificar si los valores obtenidos son significativamente diferentes. La prueba que se realizó es la referente a una media, para $n=4$, $s=0.00495$, $\alpha=0.01$, $t_{\alpha/2} = 5.841$ y t calculada es 2.83 , con lo que $t < t_{\alpha/2}$ y aceptamos la hipótesis nula que establece que los valores de potencial de media onda experimental y el informado anteriormente no son significativamente diferentes, además se debe recordar la diferencia debida a la referencia.

Cr(III)

De acuerdo a la técnica descrita en el apartado II.3.2.5 se obtuvo el polarograma clásico presentado en la FIGURA III.7 De éste se puede inferir que en soluciones básicas ($\text{NaOH } 0.1\text{M}$), el Cr(III) se reduce en una sola etapa.

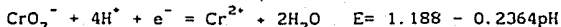
Al realizar el estudio de la función de $E = f \left[\log \frac{i_d - i}{i} \right]$ se obtiene la FIGURA III.8, de la cual se encuentra que la ordenada al origen, es decir el

potencial de media onda, es $-1.85 \pm 0.078V$ y la pendiente es de 0.08624. Como se mencionó anteriormente, en el caso de que el sistema se comportara como un sistema nersliano, el valor de la pendiente sería cercano a $0.059/n$. Los resultados indican que el sistema no sigue este tipo de comportamiento, por lo que se trata de un sistema lento. Igual que en el caso del Cr(VI) se realizó el estudio de la función de Tafel:

$$\log i = \log i_0 - \eta (\alpha n * 16.9217)$$

En la FIGURA III.9 se muestra la gráfica obtenida, de donde se encuentra que $\log i_0 = -13.089$ y $\alpha n = 0.436$. Dado que $n=1$, $\alpha=0.436$. Lo que concuerda con la teoría (Bard, 1980), que establece que en la mayoría de los sistemas α tiende a tomar valores entre 0.3 y 0.7, y normalmente puede aproximarse a 0.5 en la ausencia de mediciones. También podemos observar en esta gráfica una buena relación de Tafel. Esto subraya el hecho de que el comportamiento de esta relación es un indicador de cinéticas totalmente irreversibles. El sistema Cr(III)/Cr(II) por lo tanto es un sistema no reversible.

Al tomar en cuenta que:



(Bard, 1986) en las condiciones experimentales ($pH=13$), $E=-1.8952v$. Si se compara con el valor experimental obtenido ($-1.865v$), se observa que el valor teórico es ligeramente más negativo. Para determinar si el valor experimental obtenido es significativamente distinto al teórico, también en este caso, se realizó la prueba de hipótesis referente a una media. Para $n=4$, $s=0.0269$, $\alpha=0.01$, $t_{\alpha/2} = 5.841$ y t calculada de 1.5018, encontramos que $t < t_{\alpha/2}$ y podemos aceptar la hipótesis nula que establece que los valores de potencial de media onda experimental y teórico tampoco son significativamente diferentes, además se debe recordar la diferencia debida a la referencia.

A continuación se muestra una tabla que resume los resultados anteriores.

TABLA III.4
 POTENCIALES DE MEDIA ONDA
 EXPERIMENTALES Y TEORICOS PARA LOS PARES
 Cr(VI)/Cr(III) Y Cr(III)/Cr(II) EN NaOH 0.1M

| PAR REDOX | EXPERIMENTAL | "TEORICO" (*) |
|----------------|--------------|---------------|
| Cr(VI)/Cr(III) | -1.022V | -1.015V |
| Cr(III)/Cr(II) | -1.865V | -1.8852 |

(*) valores informados por: Bard, 1986.

III.2.2.3 CURVAS Δi VS E PARA Cr(VI) Y Cr(III)

Como se mencionó anteriormente, se utilizó la polarografía diferencial de impulsos para realizar la cuantificación de cromo en extractos de suelo, debido al mejor límite de detección de esta técnica con respecto a la polarografía clásica.

Cr(VI)

La figura III.10 muestra el tipo de curvas que se obtienen para el sistema $K_2Cr_2O_7$ 0.099M en NaOH 0.1M, mediante polarografía diferencial de impulsos. Se observan dos ondas de reducción, una en un potencial cercano a -1.10V que corresponde al sistema Cr(VI)/Cr(III). La segunda onda, que corresponde a la reducción de Cr(III), aumenta a medida que se incrementa la concentración de Cr(VI), y su potencial se va desplazando a valores más positivos.

Cr(III)

A continuación se muestra el polarograma (FIGURA III.11) obtenido para $Cr_2(SO_4)_3$ 0.0999M en NaOH 0.1M, en polarografía diferencial de impulsos. Se observa un ligero corrimiento de la barrera de reducción, en bajas concentraciones de Cr(III), y un incremento de la señal a medida que aumenta la concentración.

El que la señal de reducción de Cr(III) esté tan cercana a la barrera, ocasiona problemas en su lectura, sobre todo en bajas concentraciones.

III.2.2.4 CURVAS A_i VS CONCENTRACIÓN PARA CR(VI) Y CR(III)

CR(VI)

Al representar la variación de i (μA) vs concentración (M) se observa una relación lineal (FIGURA 111.12). Para comprobar esto se realizó la prueba de hipótesis de independencia lineal de las variables (Anexo II). En este caso $n=9$, $\nu=7$, $\alpha=0.01$, $t_{/2}= 3.499$ y $t= 40.95$. Dado que $t > t_{/2}$ podemos rechazar la hipótesis nula con un nivel de significación de 0.01. Esto indica que la pendiente de la recta de regresión es significativamente diferente a 0 y la corriente presenta una dependencia lineal de la concentración. La ecuación de la recta obtenida mediante mínimos cuadrados es:

$$y' = 1527.77 \cdot x - 4.489 \times 10^{-2}$$

CR(III)

La FIGURA 111.13 muestra la gráfica de i (μA) vs conc. (M) de $Cr_2(SO_4)_3$ 0.0999M en NaOH 0.1M de los polarogramas anteriormente mencionados. Se observa una relación lineal, comprobada al realizar la misma prueba de hipótesis que en el caso del Cr(VI) (Anexo II). Se encontró que $n=9$, $\alpha=0.01$ $t_{/2}= 3.499$ y $t=31.32$, por lo que $t > t_{/2}$ con lo que podemos rechazar la hipótesis nula y establecer que la pendiente de la recta es significativamente diferente a 0 y la corriente presenta una dependencia lineal con la concentración. La ecuación de la recta obtenida mediante mínimos cuadrados es:

$$y' = 1868.54 \cdot x - 0.3922$$

III.2.2.5 CURVAS A_i VS E PARA CR(VI) Y CR(III) CON EXTRACTO DE SUELG.

CR(VI)

Con el objeto de verificar si existe algún tipo de interacción entre la materia orgánica disuelta en el extracto y el cromo añadido, se realizaron curvas con extracto de suelo más la especie de cromo de interés.

La FIGURA 111.14 muestra las curvas obtenidas para adiciones de

Cr(III). El potencial de media onda que se obtiene de estas curvas es de -1.11V, ligeramente distinto a los valores que se encuentran en la literatura, y al encontrado experimentalmente en este trabajo, para adiciones de Cr(VI) en NaOH 0.1M, en ausencia de extracto de suelo. El ligero desplazamiento del potencial puede deberse a la interacción de la materia orgánica del extracto de suelo con el cromo y probablemente por su adsorción al electrodo.

La segunda onda, que corresponde a la reducción de Cr(III), al igual que en el caso de los polarogramas sin extracto de suelo, aumenta a medida que se incrementa la concentración de Cr(VI), y su potencial se ve desplazado a valores más negativos con respecto a la señal en ausencia de extracto de suelo (FIGURA 111.10).

Cr(III)

A continuación se presentan dos ejemplos de polarogramas de impulsos que resultan de la adición de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.0999M a 20 ml de NaOH 0.1M y extracto de suelo (FIGURA 111.15). Se observa un desplazamiento en la barrera de reducción a medida que aumenta la concentración, hasta llegarse a ver una onda catódica, muy cercana a la barrera.

111.2.2.6 CURVAS I VS CONC. DE Cr(VI) Y Cr(III) CON EXTRACTO DE SUELO.

Cr(VI)

La FIGURA 111.16 presenta la gráfica de i vs concentración de adiciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.0999M a la solución de extracto anteriormente mencionada. Una vez más, observamos una relación lineal entre la intensidad de la corriente y la concentración. Para corroborarlo se realizó la prueba de hipótesis correspondiente. En este caso $n=10$, $\nu=8$, $\alpha=0.01$, $t_{\alpha/2}=3.355$ y $t=60.95$. Dado que $t > t_{\alpha/2}$ podemos rechazar la hipótesis nula con un nivel de significación de 0.01. Esto indica que la pendiente de la recta de regresión es significativamente diferente a 0 y la corriente presenta una dependencia lineal de la concentración. La ecuación de la recta obtenida mediante mínimos cuadrados es:

$$y' = 1105.497 \cdot x - 9.458 \times 10^{-3}$$

Si comparamos el valor de la pendiente obtenido en este caso (1105.497) con

el obtenido para adiciones de Cr(VI) a NaOH 0.1M sin extracto de suelo (1527.77), encontramos que los valores son significativamente diferentes. Esto nos indica que la presencia de materia orgánica ocasiona interacciones con el Cr(VI), provocando un cambio en la pendiente. Esta conclusión también se ve confirmada por el ligero desplazamiento del potencial, también se puede llegar a esta conclusión. Es por esto muy importante que las cuantificaciones de Cr(VI) se realicen siempre en presencia de extracto de suelo, para de este modo asegurar que el Cr(VI) de la curva patrón y del extracto de suelo a cuantificar sean del mismo tipo, es decir estén afectados los dos por la presencia de la materia orgánica.

Cr(III)

A continuación se muestra la gráfica que presenta la relación lineal entre la intensidad de la corriente y la concentración de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.0999M en NaOH 0.1M y extracto de suelo (FIGURA III.17). También en este caso, se realizó la prueba de hipótesis para verificar si existe una relación lineal entre la concentración y la intensidad de la corriente. Se encontró que para $n=11$, $\alpha=0.01$, $t_{\alpha/2}=3.250$ y $t=23.73$, el valor de t calculada es mayor que el de $t_{\alpha/2}$. Debido a esto podemos rechazar la hipótesis nula con un nivel de significación de 0.01. Esto indica que la pendiente de la recta de regresión es significativamente diferente a 0 y la corriente presenta una dependencia lineal de la concentración. La ecuación de la recta obtenida mediante mínimos cuadrados es:

$$y' = 509.44 \cdot x - 3.563 \times 10^{-3}$$

Al comparar los valores de pendiente de esta curva y la de Cr(III) sin extracto de suelo, encontramos que los valores 509.44 y 1868.55 son significativamente diferentes. A continuación se muestra una tabla que indica la variación de la pendiente referida anteriormente.

| | SIN EXTRACTO | CON EXTRACTO |
|---------|--------------|--------------|
| Cr(VI) | 1527.77 | 1105.49 |
| Cr(III) | 1868.55 | 509.44 |

Si observamos los valores de la pendiente para las determinaciones sin extracto, encontramos que para el Cr (III) la pendiente es mayor que para Cr (VI), esto está relacionado con el coeficiente de difusión, ya que en estas condiciones la especie trivalente difunde más fácilmente al electrodo que la hexavalente. En cambio en presencia de extracto de suelo la pendiente más pequeña corresponde al Cr (III), lo que indica que la materia orgánica impide de algún modo (probablemente mediante la formación de compuestos de coordinación) la difusión al electrodo de esta especie.

De cualquier manera, la conclusión importante es que sí existen interacciones entre la materia orgánica y el cromo presente en cualquiera de sus dos estados de oxidación, por lo que las determinaciones en los extractos de suelo se deben realizar, siempre, en presencia de éstos.

III.2.2.7 LINEALIDAD DEL MÉTODO

CR (VI) CON EXTRACTO DE SUELO

Para establecer la linealidad del método se realizaron cuatro repeticiones de la curva patrón con extracto de suelo. En la TABLA III.6 se muestra la media, la mediana, la desviación estándar y los límites de confianza de las lecturas obtenidas.

El valor del intervalo de confianza corresponde a los límites de confianza con respecto a la corriente de cada adición independiente sin tomar en cuenta la regresión lineal.

Igual que en el caso de la absorción atómica, es importante confirmar que se cumplen las condiciones en las que puede aplicarse el método de los mínimos cuadrados para la regresión lineal. Estas condiciones se mencionan en el Anexo II. En este caso:

a. Independencia: se cumple dado que cada lectura se hizo en una solución distinta, de tal manera que la lectura inmediata anterior no afecta a la siguiente.

b. Normalidad: se puede observar en la TABLA III.6 que la media de los valores de corriente de cada adición tiende a coincidir o estar cercano a la mediana, lo cual indica un comportamiento normal; además que la varianza

muestral permanece prácticamente constante. Para corroborar esto, también en este caso se realizó la prueba estadística de F, (Kreyszig, 1981) mencionada en el Anexo II.

La F crítica, en tablas, para 1% de nivel de significación y n=3, m=3 grados de libertad, es F=29.50. Todos los valores de F fueron menores a 29.50 debido a lo cual no se rechazó la hipótesis nula, y las varianzas no fueron significativamente distintas. Por lo tanto al ser iguales las varianzas, y con esto formar parte de una distribución normal, se concluye que el método de los mínimos cuadrados puede usarse satisfactoriamente para la regresión lineal de 0 a 12×10^{-4} M de $K_2Cr_2O_7$, en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelo.

| TABLA III.6 ANALISIS DE LOS RESULTADOS DE LAS LECTURAS DE I (μ A) vs CONC. (M) PARA ADICIONES DE $K_2Cr_2O_7$ 0.0999M EN NaOH 0.1M Y EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS | | | | |
|--|-------|---------|------------------------|------------------------|
| CONC. $\times 10^4$ M $K_2Cr_2O_7$ | MEDIA | MEDIANA | DESVIACION ESTANDAR | INTERVALO DE CONF.* |
| 0.25 | 0.024 | 0.025 | 0.002 | 0.007 |
| 0.50 | 0.049 | 0.049 | 0.004 | 0.013 |
| 0.75 | 0.073 | 0.073 | 0.010 | 0.030 |
| 1.00 | 0.099 | 0.098 | 0.011 | 0.031 |
| 2.00 | 0.209 | 0.205 | 0.016 | 0.046 |
| 3.00 | 0.303 | 0.305 | 0.015 | 0.044 |
| 4.00 | 0.394 | 0.390 | 0.015 | 0.044 |
| 5.00 | 0.495 | 0.495 | 0.013 | 0.038 |
| 6.00 | 0.610 | 0.595 | 0.014 | 0.041 |
| 7.00 | 0.720 | 0.723 | 0.016 | 0.046 |
| 8.00 | 0.786 | 0.787 | 0.012 | 0.036 |
| 9.00 | 0.909 | 0.905 | 0.015 | 0.045 |
| 10.00 | 1.025 | 1.015 | 0.011 | 0.179 |
| 12.00 | 1.026 | 1.260 | 0.058 | 0.169 |

* al $V=4$, $\alpha=0.01$ y $t(\alpha/2)=5.841$

La ecuación obtenida para la regresión lineal, mediante el método anteriormente mencionado (FIGURA III.18) es:

$$y' = 1105.49 \cdot x - 6.18 \times 10^{-3}$$

En este caso también se averiguó la independencia lineal de las variables

(Anexo II). Se encontró en este caso que la t calculada es igual a 103.80. Para $n=15$, $v=13$ y 1% de nivel de significación ($\alpha=0.01$, $\alpha/2=0.005$), t de tablas es 3.012. Al ser mayor la t calculada podemos rechazar la hipótesis nula con un nivel de significación de 0.01. Lo cual indica que la pendiente de la recta de regresión es significativamente diferente de 0 y la intensidad de la corriente presenta dependencia lineal con la concentración.

Cr(III) CON EXTRACTO DE SUELO

También en este caso, al igual que con Cr(VI), para establecer la linealidad del método se realizaron 4 repeticiones de la curva patrón con extracto de suelo. En la TABLA III.7 se muestran los resultados obtenidos.

| TABLA III.7 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LAS LECTURAS DE CONC. (M) PARA ADICIONES DE $Cr_2(SO_4)_3$ 0.0000M EN NaOH 0.1M Y EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS | | | | |
|--|-------|---------|------------------------|------------------------|
| CONC. $\times 10^4$ M $Cr_2(SO_4)_3$ | MEDIA | MEDIANA | DESVIACION ESTANDAR | INTERVALO DE CONF.* |
| 0.22 | 0.035 | 0.035 | 0.013 | 0.038 |
| 0.44 | 0.043 | 0.043 | 0.006 | 0.029 |
| 0.66 | 0.055 | 0.060 | 0.010 | 0.029 |
| 0.88 | 0.064 | 0.065 | 0.006 | 0.018 |
| 1.76 | 0.101 | 0.113 | 0.026 | 0.077 |
| 2.64 | 0.148 | 0.140 | 0.018 | 0.051 |
| 3.52 | 0.195 | 0.195 | 0.007 | 0.021 |
| 6.16 | 0.240 | 0.248 | 0.029 | 0.083 |
| 7.93 | 0.270 | 0.273 | 0.075 | 0.218 |
| 9.52 | 0.410 | 0.410 | 0.021 | 0.052 |
| 10.60 | 0.416 | 0.418 | 0.094 | 0.274 |
| 12.30 | 0.490 | 0.480 | 0.010 | 0.292 |

* si $v=4$, $\alpha=0.01$ y $t(\alpha/2)=5.841$

En este caso también el valor del intervalo de confianza corresponde a los límites de confianza con respecto a la corriente de cada adición independiente sin tomar en cuenta la regresión lineal.

Como siempre, es importante confirmar que se cumplen las condiciones en las

que puede aplicarse el método de los mínimos cuadrados para la regresión lineal. La condición de independencia en este caso, así como con el Cr(VI), se cumple. En lo que se refiere a la normalidad, en este caso los valores de la media varían ligeramente con respecto a la mediana, aun así podemos decir que tienen un comportamiento normal. Sin embargo, la varianza muestral, en este caso, no permanece constante. Para comprobar si las varianzas son significativamente distintas, se realizó la prueba estadística de F.

Todos los valores de F calculados fueron menores a 29.50, por lo que no se rechazó la hipótesis nula, con lo que las varianzas no fueron significativamente distintas. Al ser iguales las varianzas, y con esto formar parte de una distribución normal se concluye que el método de los mínimos cuadrados puede usarse satisfactoriamente para la regresión lineal de las adiciones de Cr(III) de 0 a $12.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ en NaOH 0.1M en presencia de extracto de suelos.

La ecuación obtenida para la regresión lineal, mediante el método anteriormente mencionado (FIGURA III.19), es:

$$y' = 509.38 \cdot x + 2.88 \times 10^{-2}$$

Al realizar la prueba de hipótesis para verificar la independencia lineal de las variables encontramos que t calculada es igual a 23.77, para $n=13$, $\nu=11$ y 1% de nivel de significación ($\alpha=0.01$, $\alpha/2=0.005$), t de tablas es 3.106. Al ser mayor la t calculada podemos rechazar la hipótesis nula con un nivel de significación de 0.01. Lo cual indica que la pendiente de la recta de regresión es significativamente diferente de 0 y la intensidad de la corriente presenta dependencia lineal de la concentración.

Es muy importante mencionar que si observamos los valores de límite de confianza de las lecturas de corriente (TABLA III.7), encontramos que son apreciablemente altos. Esto se debe a que el potencial del Cr(III) se encuentra muy cercano a la barrera de reducción, con lo que las lecturas se realizan con poca certeza, ya que lo que se mide es el desplazamiento de la barrera. Esto último se acentúa sobre todo en presencia de la materia orgánica disuelta y, además, a medida que aumenta la concentración de Cr(III) añadido. Debido a esto, aunque existe una relación lineal entre la concentración de Cr(III) y la corriente, no se utilizarán adiciones de Cr(III) para cuantificar la existencia de éste, sino que se realizará

mediante diferencia de Cr(VI) inicial y Cr(VI) final.

Como se mencionó en la justificación y objetivos, el objeto de encontrar un método de cuantificación de Cr(VI) y Cr(III) en suelo es el poder identificar con la máxima exactitud y precisión posible estas dos especies. Se mencionó anteriormente que este método se utilizará, en primera instancia, en algunos experimentos para determinar los cambios de estado de oxidación de este elemento en la matriz del suelo. Debido a esto es muy importante el utilizar un método que asegure con la exactitud necesaria el poder discriminar entre Cr(VI) y Cr(III) de una manera adecuada.

III.2.2.8 LÍMITE DE DETECCIÓN

CR(VI) CON EXTRACTO DE SUELO

Al igual que en la sección III.2.1.3, el LD se calculó como la concentración calculada por el método de regresión, que resulta del valor de la corriente igual al triple del ruido. Se tomó al ruido como la desviación estándar de las dos adiciones de más baja concentración. De esta manera se encontró:

| TABLA III. 8 LÍMITE DE DETECCIÓN Y DESVIACIONES ESTANDAR PARA Cr(VI) EN NaOH 0.1N EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS | | | |
|---|-----------------------|-----------|-------------------------|
| CONC. $\times 10^5$ M | σ | 3σ | CONCENTRACION |
| 2.5 | 2.50×10^{-3} | 0.0075 | 1.33×10^{-5} M |
| 5.0 | 4.30×10^{-3} | 0.0129 | 1.85×10^{-5} M |
| LÍMITE DE DETECCIÓN = 1.33×10^{-5} M | | | |

CR(III) CON EXTRACTO DE SUELO

Através del procedimiento anteriormente mencionado se obtuvieron los siguientes resultados para Cr(III).

TABLA III.9
 LIMITE DE DETECCION Y DESVIACIONES ESTANDAR
 PARA Cr(III) EN NaOH 0.1M EN PRESENCIA DE
 EXTRACTO DE SUELO MEDIANTE POLAROGRAFIA
 DIFERENCIAL DE IMPULSOS

| CONC. $\times 10^5$ H | σ | 3σ | CONCENTRACION |
|---|-----------------------|-----------|-------------------------|
| 2.20 | 1.30×10^{-2} | 0.039 | 2.77×10^{-5} H |
| 4.4 | 1.80×10^{-2} | 0.018 | 2.93×10^{-5} H |
| LIMITE DE DETECCION = 2.77×10^{-5} H | | | |

III.2.2.9 LÍMITE DE LA CUANTIFICACIÓN

A continuación se muestra una tabla con los límites de la cuantificación para Cr(VI) y Cr(III).

TABLA III.10
 LÍMITES DE LA CUANTIFICACION PARA Cr(VI) Y
 Cr(III) EN NaOH 0.1M EN PRESENCIA DE
 EXTRACTO DE SUELO MEDIANTE POLAROGRAFIA
 DIFERENCIAL DE IMPULSOS

| EDO. OX. | σ | 10σ | LIM. CUANT. (H) |
|----------|-----------------------|------------|-----------------------|
| Cr(VI) | 2.50×10^{-3} | 0.039 | 3.03×10^{-5} |
| Cr(III) | 1.30×10^{-2} | 0.130 | 2.75×10^{-4} |

Se puede observar que el límite de detección para Cr(VI) es más pequeño que para Cr(III), y de igual manera el límite de la cuantificación para Cr(VI) es menor que para Cr(III).

De acuerdo con los resultados anteriores de límite de detección y límite de la cuantificación, podemos establecer que aquellos valores de concentración que correspondan a valores de intensidad de corriente menores a 3σ deberán indicarse como no detectados. Aquellos que correspondan a la región de poca

certeza de la cuantificación (3σ a 10σ) deberán de acompañarse del valor del límite de detección entre paréntesis.

Si se comparan los límites de detección y de cuantificación de las dos técnicas utilizadas para determinar cromo en este trabajo obtenemos la siguiente tabla (TABLA III.11):

| METODO | ESPECIE | LIM. DETECC. | LIM. CUANT. |
|--------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| PDI | Cr(VI) | $1.59 \times 10^{-5} \text{ M}$ | $3.03 \times 10^{-5} \text{ M}$ |
| | Cr(III) | $2.85 \times 10^{-5} \text{ M}$ | $2.75 \times 10^{-5} \text{ M}$ |
| AA | Cr(total) | $9.15 \times 10^{-7} \text{ M}$ | $2.46 \times 10^{-6} \text{ M}$ |

Podemos observar que tanto el límite de detección como el de cuantificación obtenidos mediante absorción atómica (AA), son menores a los obtenidos mediante polarografía diferencial de impulsos (PDI). Sin embargo mediante esta técnica (AA) no es posible 'especificar' o determinar la proporción de Cr(III) y Cr(VI) presentes, así como tampoco es posible saber si se encuentran libres o están asociados (formando compuestos de coordinación solubles o algún otro tipo de compuestos).

Por lo tanto a pesar de tener menor límite de detección la determinación de Cr(III) y (VI) mediante polarografía diferencial de impulsos es, en nuestro caso, la apropiada para cuantificar Cr(VI) y (III) presentes en extracto de suelo.

Es interesante, también, comparar los límites de detección que se encuentran en la bibliografía (Sawyer *et al*, 1979) para PDI, con los obtenidos en este trabajo. Sawyer establece que se ha podido alcanzar límites de detección para cromo de $1 \times 10^{-7} \text{ M}$, en cambio en este trabajo para Cr(VI) (con mejor límite de detección que Cr(III)), se llegó a $1.59 \times 10^{-5} \text{ M}$. Sin embargo el LD de $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ se determinó en una solución que no contenía materia orgánica soluble (MOS), como es el caso de un extracto de suelo. La presencia de MOS al adsorberse en el electrodo (EGM), o al formar compuestos con el cromo presente, puede ser la causa de que el límite de detección aumentara. El

caso del Cr(III) es más claro, ya que en presencia del extracto de suelo es más difícil observar la señal. Si se comparan las FIGURAS III.11 y III.15 encontramos que aun en concentraciones superiores como es la curva III.15a, es poco notoria la señal de reducción en comparación con la figura III.11a.

Debido a lo anterior, podemos concluir que es la presencia de materia orgánica soluble la que provoca que el límite de detección encontrado sea superior al esperado. Por otro lado, debe mencionarse que en el caso de absorción atómica, la materia orgánica es eliminada, por lo que en realidad la comparación de los métodos debe de hacerse en condiciones tales que la materia orgánica no interfiera. Es decir, es válido comparar los límites de detección solamente en el caso de métodos equivalentes.

III.3 DETERMINACIÓN DE CROMO TOTAL EN SUELOS

El cromo total del suelo se refiere al que contiene debido a su naturaleza, es decir debido a los minerales que le dieron origen. En el caso particular del cromo el contenido promedio se encuentra en el intervalo de 100 a 150 ppm, como minerales insolubles.

Esta determinación se realizó en absorción atómica a partir de la digestión de suelo solo, como se menciona en el capítulo II.4. Cada cuantificación se realizó cuatro veces. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

| TABLA III.12 RESULTADOS DE LA CUANTIFICACION DE CROMO TOTAL EN EL SUELO XOCHIMILCO 5 | | |
|--|--------------------|---------------------------|
| CUANTIFICACION | CROMO TOTAL ppm | INTERVALO DE CONFIANZA |
| primera | 92.73 | 2.44 |
| segunda | 164.45 | 4.79 |

El contenido de cromo en el suelo utilizado en este trabajo entra dentro intervalo anteriormente mencionado, sin embargo al observar los resultados obtenidos, se encuentra una gran variación, a pesar que las dos

cuantificaciones se realizaron en las mismas bombas. La diferencia consistió en que en la segunda se utilizaron empaques de teflón nuevos, lo cual resultó ser muy importante, ya que indica que estos empaques deben cambiarse continuamente, de lo contrario pueden existir fugas que afectan la cuantificación total. Es importante mencionar que se comprobó que la segunda lectura (164.45 ppm), es reproducible y que efectivamente la diferencia con la primera determinación se debió a las pérdidas por efecto de los empaques. Para verificar cuando sea conveniente cambiarlos, deberán de realizarse pruebas de control con materiales que contengan concentraciones conocidas de los metales a determinar.

III.4 ESPECIACIÓN DE Cr(VI) Y Cr(III) MEDIANTE EXTRACCIONES

III.4.1 EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M pH=9.85

Como se mencionó en la parte experimental, se realizaron dos tipos de extracciones. El primero consistía en extraer con Tris 0.2M a un pH=9.85, y el otro también con Tris 0.2M pero con el pH ajustado a 13. El primer tipo de extracción se realizó para comprobar lo que Bloomfield y Pruden (1980) encontraron; ellos establecieron que con este extractante "se obtenían blancos satisfactorios (sin una gran cantidad de materia orgánica soluble) y un porcentaje de recuperación de cromo (VI) cuantitativo". En la siguiente tabla (III.13) se muestran los resultados obtenidos.

| EXTRACCIONES | PORCENTAJE DE RECUPERACION | INTERVALO DE CONFIANZA |
|--------------|----------------------------|------------------------|
| UNA | 84.26 | 2.41 |
| CUATRO | 87.46 | 2.63 |

En la tabla se observa que al aumentar el número de extracciones se logró aumentar el porcentaje de recuperación. Un 87.46% de recuperación indica que

el 12.56% de cromo (VI) agregado al suelo queda de alguna manera adsorbido a la matriz del suelo. Si en un momento dado se necesitara saber mediante este método si en las condiciones del suelo hubo un cambio de estado de oxidación del cromo (de VI a III), con este porcentaje de recuperación existiría la duda si el cromo no recuperado está adsorbido o sufrió un cambio en el estado de oxidación. Por esta razón se descarta este tipo de extracciones para poder especiar cromo (VI) y (III).

Bloomfield y Pruden (1980) lograron una recuperación cuantitativa debido, probablemente, a que los suelos utilizados por ellos contenían porcentajes muy bajos de materia orgánica, como se muestra en la tabla III.2. De hecho, ellos encontraron que "la absorción aumentó al disminuir el pH, por lo que la absorción fue más importante bajo condiciones que podrían favorecer la reducción. La desorción entre pH 10 y pH 11 dió una recuperación cuantitativa de cromo (VI) absorbido entre pH 6 y 9".

También se realizó un experimento en donde se extrajo cromo (VI) adicionado al suelo, pero la extracción se realizó solamente con agua. En este caso el porcentaje de recuperación asciende a $62.87\% \pm 3.00\%$. Este resultado, junto con los anteriores de extracción, nos indican que de Tris favorece la extracción de cromo (VI), pero el efecto del Tris, en el pH estudiado 9.85, no es cien por ciento eficiente, al menos con suelos con alto contenido de materia orgánica.

III.4.2 EXTRACCIONES CON TRIS 0.2M PH=13

Debido a todo lo anterior, se buscaron establecer otras condiciones de extracción en donde el porcentaje de recuperación aumentara. Se encontró que a pH=13 extrayendo con Tris el cromo (III) que existiera se encontraría redissuelto como CrO_2^- y el cromo (VI) como CrO_4^{2-} . En el diagrama de predominio de especies (FIGURA III.20) se observa que en el pH=13 el cromo (III) se encuentra en un 99.98% como CrO_2^- . Tomando en cuenta que el desarrollo de este método pretende a largo plazo permitir la especiación de cromo (VI) y (III), este último formado en el seno de la matriz del suelo en las condiciones apropiadas, resulta útil, dado que la extracción con Tris en un pH=13 permite que tanto el cromo (VI) y (III) estén solubles. Esto permitirá la cuantificación de los dos tipos de cromo mediante la

polarografía diferencial de impulsos. Tomando en cuenta lo anterior se procedió a realizar una serie de experimentos para determinar el porcentaje de recuperación de cromo (VI) con estas condiciones de extracción. En la sección II.5.2 se especifican las condiciones del experimento.

III.4.2.1 CROMO EXTRAIBLE EN EL SUELO SOLO

Para verificar que el cromo natural del suelo (es decir el que se encuentra como minerales insolubles, en promedio en un intervalo de 100 a 150 ppm) no se disuelve en las condiciones de extracción (pH=13, Tris 0.2M), se realizaron las determinaciones necesarias. Se encontró que la cantidad de cromo extraído del suelo de trabajo (Xochimilco B) no es detectable en absorción atómica (límite de detección= 0.086 ppm), ni por polarografía de impulsos ($LD=1.59 \times 10^{-5} M$). Por lo tanto se decidió que este tipo de extracción era la adecuada para la determinación.

III.4.2.2 CURVAS POLAROGRÁFICAS ΔI VS E PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=8

En la FIGURA III.21 se muestran las curvas I vs E de extractos de suelo con pH de 8 y Cr(VI) adicionado. Se muestran solo dos de las tres curvas de tres extracciones consecutivas (como se explicó en la sección II.4.3). Se observa claramente que a medida que se extraía la cantidad de Cr(VI) iba disminuyendo considerablemente. De hecho el tercer polarograma de la última extracción no se incluyó en la figura anterior, porque en la escala utilizada en este dibujo, no se alcanza a ver alguna diferencia con el electrolito soporte. Es decir la concentración es menor a la del límite de detección.

III.4.2.3 CURVAS ΔI VS CONCENTRACIÓN PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE pH=8

En la FIGURA III.22 se muestra solo una de las curvas de I vs concentración. Como en los casos anteriores los datos obtenidos permiten aplicar la regresión lineal mediante el método de mínimos cuadrados. El total del Cr(VI) cuantificado se muestra en la TABLA III.14.

Se encontró que combinando las extracciones con Tris 0.2M con un pH=13 y polarografía de impulsos, se logra detectar un porcentaje de recuperación del 99.58%. Este porcentaje de recuperación permite que este método se utilice para la especiación de cromo (VI) y cromo (III). Aún si, existe un porcentaje de 1.42% de Cr(VI) que no se recupera; esto puede ser debido a la absorción de éste en la matriz sólida del suelo o por que haya sufrido un cambio de estado de oxidación si las condiciones del suelo (pH y contenido de materia orgánica) lo permiten.

| TABLA 111.14 PORCENTAJE DE RECUPERACION DE Cr(VI) EN UN SUELO CON pH=8 MEDIANTE EXTRACCIONES (TRIS pH=13) Y POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS Cr(VI) INICIAL 3.5214×10^{-3} M | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|---------|
| # DE EXTRACC. | Cr(VI) extr. (M) | INT. DE CONF. | %RECUP. |
| 3 | 3.4713×10^{-3} | 27.022×10^{-5} | 99.58 |
| n=4, $\alpha=0.01$ y $t_{\alpha/2}=5.841$ | | | |

Para verificar si el Cr(VI) no recuperado efectivamente sufrió un cambio de estado de oxidación, se realizaron un par de experimentos más. Se ajustó el pH del suelo a 2.0 se permitió que alcanzara el equilibrio, mediante un día de agitación mecánica, luego se agregó cromo (VI), se dejó un día más en agitación mecánica. Finalmente se extrajo tres veces con Tris 0.2M en un pH=13. Otro experimento igual se realizó, pero se ajustó el pH a 4. Como siempre las determinaciones se realizaron cuatro veces cada una. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

111.4.2.4 CURVAS POLAROGRÁFICAS A_I VS E PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE PH=4

En la FIGURA 111.23 se muestran los tres polarogramas de los extractos de suelo de pH=4 con Cr(VI) añadido (de acuerdo a II.4.3)

En el polarograma de la primera extracción es interesante observar que la señal en este caso es distinta a las obtenidas anteriormente. Se obtienen dos señales, una más pronunciada en $-0.96V$ y otra como "hombro" de la

primera en $-1.25V$. Al realizar las adiciones de $Cr(VI)$ esta última se va incrementando y la señal en $-0.96V$ únicamente se desplaza a potenciales positivos. Esto último se observa claramente en la FIGURA III.24.

En el caso de la segunda extracción solo aparece la señal en $-1.25V$, la cual se va incrementando al adicionar $Cr(VI)$. Si comparamos los potenciales de reducción del $Cr(VI)$ obtenemos la siguiente tabla:

| TABLA III.15 POTENCIALES DE REDUCCION DE $Cr(VI)$ EN $NaOH$ $0.1M$ MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS EN LAS DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES | |
|--|------------------------|
| CONDICIONES | POTENCIAL DE REDUCCION |
| $Cr(VI)$ solo | $-1.022V$ |
| $Cr(VI)$ +blanco de suelo | $-1.11V$ |
| Extracto de suelo | $-1.25V$ |
| $pH=4 + Cr(VI)$ | $-0.96V$ |

La presencia de dos señales en el polarograma de la primera extracción se puede deber a la presencia de un máximo polarográfico, o a la presencia de $Cr(VI)$ ($K_2Cr_2O_7$ que aparece en $-1.25V$), y de algún otro compuesto de cromo que aparece en $-0.96V$. Sin embargo, es interesante notar que esta señal asimétrica no aparece en el extracto de suelo con $pH=8$. Por lo tanto se puede considerar que puede ser producto de la reducción de $Cr(VI)$ a alguna especie de $Cr(III)$, ya que en un pH de 4 y en presencia de materia orgánica es factible el cambio de estado de oxidación. La especie $Cr(III)$ se reduce en un potencial cercano a la barrera de reducción, por lo que la presencia de esa señal asimétrica no se puede asignar a $Cr(III)$ libre, sino a otra especie probablemente de $Cr(III)$ unido a la materia orgánica. En la sección III.4.2.7 se discutirá con mayor profundidad la presencia de esta señal.

III.4.2.5 CURVAS Δi VS CONCENTRACIÓN PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE $pH=4$

La FIGURA III.25 muestra una de las curvas i vs E de la primera extracción de suelo a $pH=4$. Como en los casos anteriores, en esta curva se puede

aplicar el análisis de regresión lineal mediante mínimos cuadrados. En la TABLA III.16 se muestra el total de Cr(VI) recuperado detectado mediante polarografía diferencial de impulsos, es decir por la señal de reducción que aparece en -1.25V.

| TABLA III.16 PORCENTAJE DE RECUPERACION DE Cr(VI) EN UN SUELO CON pH=4 MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS Cr(VI) INICIAL $3.5146 \times 10^{-3} M$ | | | |
|---|-------------------------|------------------------|---------|
| # DE EXTRACC. | Cr(VI) extr. (M) | INT.DE CONF. | %RECUP. |
| 3 | 1.6630×10^{-3} | 4.969×10^{-5} | 47.30 |
| n=4, $\alpha=0.01$ y $t_{\alpha/2}=5.841$ | | | |

En este caso el porcentaje de recuperación es de 47.30%. Es importante reflexionar que este 47.30% se encuentra como Cr(VI), el 52.70% restante puede encontrarse como Cr(VI) unido a la materia orgánica soluble (Cr(VI)-MO) formando un compuesto estable, o puede haberse transformado a Cr(III), ya que a un pH de 4 puede favorecerse la transformación.

Sin embargo, en el afán de cuantificar ese posible Cr(III) formado, se trazó el polarograma del extracto de suelo en cuestión, solo y luego se realizaron adiciones de Cr(III). En la FIGURA III.26 se muestran las curvas obtenidas. El polarograma del extracto de suelo en el electrolito soporte (curva a) muestra como se mencionó anteriormente, dos tipos de señales. La primera señal bastante asimétrica, cercana a -0.9V, y la segunda, como "hombro" de la primera en -1.16V.

Al realizar la primera adición de Cr(III) ($1.76 \times 10^{-4} M$) la señal asimétrica desaparece totalmente y solo se observa ahora la de -1.16V. Al medir la corriente producida por esa señal y obtener la concentración de Cr(VI) correspondiente, se encontró que corresponde a $3.5146 \times 10^{-3} M$, con lo que en este caso el porcentaje de recuperación es de 99.07%. Con lo anterior podemos establecer que la señal asimétrica corresponde a alguna especie química de cromo que en presencia de Cr(III) permite cuantificar a la totalidad del Cr(VI) adicionado inicialmente. Adiciones posteriores de Cr(III) no modifican la señal del Cr(VI). Es interesante hacer notar que no

se observa ningún otro cambio en el dominio de electroactividad. En la sección III.4.2.7 se discute más a fondo este razonamiento.

III.4.2.6 CURVAS POLAROGRAFICAS Δi VS E PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE PH=2

En la FIGURA III.27 se muestran las curvas de los extractos de suelo con pH=2, ajustado con H_2SO_4 y Cr(VI) adicionado, tal y como se describe en la sección II.4.3.

En este caso también, podemos observar que el polarograma de la primera extracción muestra una señal distinta a la que se obtiene con Cr(VI) en NaOH 0.1M. De hecho aparecen dos señales, una muy pronunciada en -0.91V que se va desplazando a potenciales positivos al agregar Cr(VI), y otra como "hombro" de la primera, que se va incrementando conforme se agrega más $K_2Cr_2O_7$. Lo anterior se muestra en la FIGURA III.28. Este hecho, ocurre de manera análoga a lo que se encontró en los extractos de suelo de pH=4.

III.4.2.7 CURVAS Δi VS CONCENTRACIÓN PARA UN EXTRACTO DE SUELO DE PH=2

A continuación se muestra la figura de i vs concentración del extracto de la primera extracción (FIGURA III.29). Se encuentran graficadas allí la variación de las señales que aparecen en -1.10V, que corresponde a Cr(VI), y la de -0.91V, que llamaremos de compuesto de cromo desconocido.

La cantidad de Cr(VI) recuperado mediante tres extracciones se muestra en la TABLA III.17.

| TABLA III.17 PORCENTAJE DE RECUPERACION DE Cr(VI) EN UN SUELO CON pH=2 MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS $Cr(VI)$ INICIAL $3.5078 \times 10^{-3} M$ | | | |
|---|------------------------|------------------------|---------|
| # DE EXTRACC. | Cr(VI) extr. (M) | INT. DE CONF. | %RECUP. |
| 3 | 1.492×10^{-3} | 4.969×10^{-5} | 42.55 |
| n=4, $\alpha=0.01$ y $t_{\alpha/2}=5.041$ | | | |

Podemos observar que el porcentaje de recuperación, es aun más bajo que en el caso del extracto de suelo a pH=4.

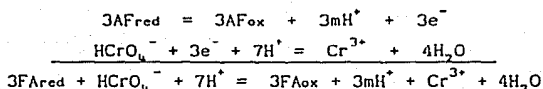
Al igual que en el caso anterior (pH=4), con el objeto de cuantificar Cr(III) formado, se realizaron adiciones de este último al extracto de suelo. Inicialmente observamos una señal pronunciada en -0.85V y un "hombro" en -1.16V. Al agregar Cr(III) ($8.81 \times 10^{-5} M$), la señal asimétrica desaparece parcialmente y aumenta la señal localizada en -1.16V. Al adicionar más Cr(III) ($2.64 \times 10^{-4} M$) la señal en -0.85V desaparece totalmente y la onda de reducción de Cr(VI) aumenta considerablemente. Al efectuar más adiciones de Cr(III) la señal de reducción de Cr(VI) permanece constante. Este comportamiento corresponde al de una titulación. De acuerdo con la intensidad de corriente detectada para la reducción de Cr(VI), su concentración es igual a $3.482 \times 10^{-3} M$ lo que corresponde al 99.26% de recuperación del cromo inicial. Todo lo anterior se puede observar claramente en la FIGURA III.30. La TABLA III.18 resume los resultados anteriores.

| TABLA III.18 PORCENTAJE DE RECUPERACION DE CROMO VI EN SUELOS A DISTINTOS pH's TODOS EXTRAIDOS CON TRIS 0.2M, pH=13 MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS | | | | |
|---|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------|
| pH DEL SUELO | Cr(VI) INICIAL (M) $\times 10^{-3}$ | Cr(VI) (&) (M) $\times 10^{-3}$ | Cr(VI) TOTAL (M) $\times 10^{-3}$ | % RECUP. |
| 2 | 3.508 | 1.492 | 3.482 | *99.26 |
| 4 | 3.515 | 1.664 | 3.482 | *99.07 |
| 8 | 3.521 | 3.478 | 3.478 | 98.77 |
| (&) Cr(VI) Recuperado antes de adicionar Cr(III) (*) % de Recuperacion luego de adicionar Cr(III) | | | | |

En las condiciones experimentales, es decir, cromo (VI) en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos (pH=2), pueden haber ocurrido los siguientes fenómenos para dar lugar a la señal de reducción de Cr(VI) y a la señal asimétrica:

1) Formación de un compuesto entre la materia orgánica y el Cr(VI), que puede ser por reacción de complejación o de óxido reducción. Como se puede observar en la TABLA III.18, la concentración de Cr(VI) "libre" disminuye a medida que el pH del suelo es menor, esto es lógico ya que a medida que baja el pH la transformación de Cr(VI) a Cr(III) es más factible (FIGURA AIV.1). Skogerboe *et al* (1981), al estudiar la reducción de Hg (II) mediante ácidos fúlvicos, encontró que en valores de pH bajos la especie predominante de los ácidos fúlvicos es HFA^- y en la presencia de esta especie ocurre el porcentaje máximo de reducción de mercurio (II). De lo anterior dedujo la necesidad de que los ácidos fúlvicos se encuentren protonados para incrementar su carácter reductor.

Los potenciales de reducción para estos ácidos, en el suelo Xochimilco B, no se han determinado, pero aunque existen diferencias entre los ácidos húmicos y fúlvicos de distintos suelos las tendencias generalmente son las mismas. De acuerdo a Skogerboe *et al* (1981) el potencial de reducción en pH=2 para los ácidos fúlvicos es de 0.5V vs ENH y de 0.7V vs ENH para los ácidos húmicos (Weber *et al* 1979). Con estos potenciales observamos que es factible que ocurra la reducción de Cr(VI) a Cr(III), la reacción que esquematiza este proceso en pH=2 puede ser la siguiente:



También es importante mencionar que en los estudios de Wilson y Weber (1979) con los ácidos fúlvicos y vanadatos m resultó ser diez; en nuestro caso, se observa que si la concentración de H^+ aumenta, la reacción se desplaza hacia la derecha, por lo que debe considerarse que 3m debe ser menor a 7, es decir m=1 o 2.

Esta reacción de reducción del Cr(VI) mediante los ácidos húmicos o fúlvicos, (aunque con éstos últimos la reacción es más cuantitativa debido al potencial de oxidación), justifica la disminución de la concentración de Cr(VI), y elimina la opción de asignar la señal de reducción asimétrica a un compuesto formado por Cr(VI) unido a la materia orgánica soluble, ya que es más probable el cambio de estado de oxidación en las condiciones experimentales.

ii) Formación de Cr(III) debido a la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos y al pH (como se explicó en el inciso anterior). Ahora bien, el Cr(III) formado puede encontrarse en distintas formas, es decir puede estar:

1) Rodeado de moléculas de agua: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (lo que lo convierte en una especie muy inerte), en presencia de ácidos fúlvicos o húmicos oxidados. Debido a la presencia de extracto de suelo es difícil poder detectar el cromo (III) libre, en este caso la señal asimétrica puede ser materia orgánica soluble (AF ó AH) oxidada, o bien:

2) Unido a la materia orgánica soluble, ya sean ácidos húmicos o fúlvicos: $[\text{Cr}(\text{AH})_n]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{AF})_n]^{3+}$, ó a los ácidos húmicos o fúlvicos oxidados producto de la reacción de reducción del cromo (VI): $[\text{Cr}(\text{AHox})_n]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{AFox})_n]^{3+}$. Willems et al (1977), en el caso de la determinación de Cr(VI) mediante difenilcarbazida, propusieron que el proceso ocurre en dos etapas. La primera involucra la reducción del cromo (VI) mediante la difenilcarbazida que pasa a difenilcarbazona, y luego el cromo (III) formado es quelatado por la difenilcarbazona dando lugar a un compuesto colorido. En nuestro caso puede haber ocurrido algo similar: el cromo(III) formado por la reacción de reducción puede haberse coordinado a la materia orgánica y provocar la aparición de una señal distinta a las anteriormente observadas. Esta señal correspondería a la reducción del ligante, pues el Cr (III) es más difícil de reducir, es decir su reducción se podría observar en potenciales menores a -1.8 V.

El paso siguiente en el trabajo experimental fue la extracción del suelo con una solución TRIS 0.2M de pH=13. ¿Cuáles son las especies presentes en este extracto de suelo?. De acuerdo a lo anterior pueden ser:

i) CrO_4^{2-} , es decir una fracción del Cr(VI) inicial que no sufrió cambios y que aparece en aproximadamente -1.15V.

ii) Cr(III) que puede encontrarse como $[\text{Cr}(\text{AHox})_n]^{3+}$, ó $[\text{Cr}(\text{AFox})_n]^{3+}$ ó $[\text{Cr}(\text{AH})_n]^{3+}$ ó $[\text{Cr}(\text{AF})_n]^{3+}$, da lugar a la señal asimétrica en la reducción, o bien:

iii) Cr(III) libre en presencia de materia orgánica oxidada, que puede dar lugar a la señal asimétrica en la reducción,

iv) Materia orgánica (MO), es decir ácidos húmicos, ácidos húmicos oxidados, ácidos fúlvicos y ácidos fúlvicos oxidados.

v) NaOH y TRIS.

El CrO_4^{2-} es electroactivo y las especies de Cr(III) pueden o no serlo. En

las figuras III.23 y III.27 se observan señales distintas a las que usualmente produce Cr(VI) en el electrolito soporte, que en este caso es NaOH 0.1M. Una parte de la señal (aproximadamente en -1.22V) se incrementa al adicionarse Cr(VI) y otra (aproximadamente en -0.88V) que simplemente se corre. Con esto es factible suponer la presencia de otra especie electroactiva con un potencial más oxidante que el del par Cr(VI)/CrO₂⁻ de -1.22V.

Como se explicó en la sección III.4.25 al adicionar CrO₂⁻ ocurren dos cosas:

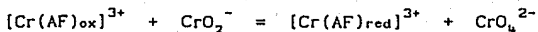
i) Desaparece la señal asimétrica anteriormente mencionada, con lo que podemos descartar que se trata de un máximo polarográfico; ya que estos solo desaparecen en presencia de tensoactivos.

ii) La señal de Cr(VI)/CrO₂⁻ se incrementa para dar cuando mucho un 99% del cromo (VI) inicialmente adicionado.

Si tomamos en cuenta las dos opciones propuestas anteriormente y el hecho que la señal asimétrica desaparece al adicionar CrO₂⁻, podemos establecer:

1) Con Cr(III) libre (hexahidratado) en presencia de materia orgánica oxidada, al recibir CrO₂⁻ no es factible que ocurra una reacción de oxido-reducción ya que estaba inicialmente en presencia de la misma especie que se agregó. Con lo que la señal asimétrica no desaparecería.

2) Cr(III) unido a la materia orgánica soluble. Podemos inferir que la señal que desaparece lo hace debido a que permite la oxidación de Cr(III) a Cr(VI). De lo anterior podemos proponer:



Debido a que en las figuras III.23 y III.27 luego de la adición de CrO₂⁻, lo que se observa solamente es la desaparición de la señal asimétrica y el incremento de la de reducción de cromo (VI), podemos inferir que la especie [Cr(AF)_{red}]³⁺ no es electroactiva en las condiciones experimentales de este estudio.

De acuerdo a Sposito (1983), como se mencionó en la sección I.4.1, existen dos maneras en las que las reacciones redox pueden influir en las formas químicas de los elementos vestigiales en los suelos: directamente, a través de un cambio en el estado de oxidación del elemento mismo; o indirectamente, a través de un cambio de estado de oxidación de un elemento diferente

contenido en un ligante que puede formar enlaces químicos con el elemento considerado. Un ejemplo de efecto redox directo es la reducción de Cr(VI) a Cr(III), como en nuestro caso a pH=2 y 4; mientras que el de un efecto redox indirecto está ejemplificado por la reducción de C(IV) a C(II) en un ligante orgánico que puede formar un complejo soluble con un catión de elemento vestigial en una solución del suelo 7. Se han realizado algunos estudios electroquímicos (Fuhrhop *et al* 1973) en compuestos de coordinación de metales con porfirinas, en donde se ha encontrado que el ligante orgánico puede oxidarse reversiblemente en dos pasos de un electrón cada uno, para dar lugar a radicales catiónicos y reducirse reversiblemente también en dos pasos para dar lugar a radicales aniónicos.

De acuerdo a lo anterior, cuando se adicionó Cr(VI) a los suelos en pH=2 y pH=4, ocurrió una reacción de óxido-reducción directa, es decir, hubo un cambio en el estado de oxidación del cromo. Cuando se adicionó CrO_2^- , en cambio, lo que sucedió fue una reacción de tipo indirecta, es decir el cambio de estado de oxidación en el compuesto $[\text{Cr}(\text{AF})_6]^{3+}$ lo sufrió el ligante orgánico y no el Cr(III), pero como la cantidad de este compuesto formado es función de la cantidad de Cr(VI) reducido, el producto de su reducción da lugar a que junto con el Cr(VI) que no se redujo, se recupere la cantidad de Cr(VI) inicialmente adicionado.

Es importante considerar que la reacción de óxido-reducción que ocurre cuando se agrega CrO_2^- debe ser mucho más rápida que alguna otra de sustitución del quelato. Además, también es interesante mencionar, que el compuesto de Cr(III) formado con la materia orgánica debe ser muy estable ya que permanece aún a pH=13. Esto no es algo poco común, ya que se han realizado algunos estudios cinéticos de reacciones de hidrólisis básica a pH= 13 de compuestos macrocíclicos de cromo, en donde la red de coordinación no cambia y simplemente entran y salen ligantes en posiciones trans o cis, según sea el caso del compuesto (Flores-Vélez 1987).

De acuerdo a Tobe (1977) existen dos tipos de procesos de reacciones de óxido-reducción. En el primero, que normalmente se denomina de *esfera externa*, la interacción del oxidante con el reductor, en el momento de la transferencia de electrones, es muy pequeña y ambos participan en el proceso con sus esferas de coordinación intactas. El segundo, que se conoce como de *esfera interna*, requiere que el oxidante y reductor se enlacen firmemente

durante el acto de transferencia de electrones, y que un puente formado por lo menos por un ligante que es común a las esferas de coordinación del oxidante y reductor sirva de canal a través del cual el electrón se transmite. En este tipo de mecanismo se requiere, de una secuencia de pasos de reacción y la reacción de óxido-reducción no necesariamente es el paso determinante de la velocidad.

Como se puede observar las dos clasificaciones, es decir la de Sposito y la de Tobe, explican los procesos de óxido-reducción que ocurrieron a lo largo de este estudio. Sin embargo, no podemos asegurar por completo que alguno de ellos haya ocurrido en realidad, solo podemos suponerlo. Podemos decir que en pH=2 y 4 ocurrió una reducción de Cr(VI) a Cr(III) pero no podemos estar seguros que se haya formado algún compuesto del tipo $[Cr(AF)_ox]^{3+}$. Tampoco que luego de la extracción y en la celda electroquímica después de adicionar CrO_2^- la reacción de óxido-reducción sea de tipo indirecto, según la clasificación de Sposito. Sin embargo podemos proponer los experimentos apropiados para que se llegue a determinar si no todo el mecanismo, por lo menos de que clase se trata.

A continuación se proponen dos experimentos que pueden ayudar a aclarar las dudas anteriormente expuestas:

1. Dado que en los valores de pH de trabajo de este estudio (es decir 2 y 4), tanto los ácidos húmicos como los fúlvicos pueden estar disueltos, sería apropiado trabajar con alguna fracción "purificada" de alguno de los dos tipos de ácidos. De preferencia ácidos fúlvicos, ya que existen algunos estudios con éstos y se ha comprobado su capacidad óxido reductora (Skogerboe et al 1981).

Con este experimento se puede llegar a determinar si éste tipo de materia orgánica en presencia de ácido es la que provoca la reducción del cromo (VI).

2. Si ocurre la reducción del cromo (VI), se extraerá con TRIS 0.2M pH=13, exactamente en las mismas condiciones que en los experimentos realizados en este estudio. Luego, para tratar de inferir que ocurrió al adicionar CrO_2^- , se deberá adicionar algún otro agente reductor, por ejemplo Fe^{2+} . Los resultados pueden dar las siguientes opciones:

- 2.1 Si no se recupera el 100% de Cr(VI), la señal de Fe^{2+} desaparece, y

también la asimétrica significa que el agente reductor (Fe^{2+}) reaccionó con la sustancia que producía la señal asimétrica, y que ésta no contenía cromo o que el cromo no participó en la reacción de óxido-reducción. También se puede verificar la aparición de Fe(III) en la solución, lo que hace suponer que el oxidante que produce la señal asimétrica reacciona o participa en una reacción redox y no en una de complejación.

2.2 No se recupera Cr(VI) ni se observa Fe(III) , lo cual podrá indicar que las reacciones con la materia orgánica son más específicas con cromo. Además, que será necesario probar los efectos de otros reductores ó de una reducción coulombimétrica para comprender mejor los fenómenos observados.

2.3 Si se recupera el 100% de Cr(VI) , la señal asimétrica desaparece, pero no la de Fe^{2+} ; querrá decir que en presencia de la materia orgánica, OH^- y un reductor, el Cr(III) puede transformarse en Cr(VI) . Lo anterior implicaría una reacción de óxido reducción con la materia orgánica que ocurre solamente en presencia del reductor.

IV. CONCLUSIONES

- Para determinar cromo total se adaptó una técnica de digestión ácida en horno de microondas en combinación con absorción atómica y se encontró que:

- a. los resultados obtenidos en absorción atómica muestran que el intervalo de concentraciones comprendido entre 1.92×10^{-6} y $19.23 \times 10^{-6} \text{M}$ es lineal para la determinación de cromo.
- b. el límite de detección encontrado es de $9.15 \times 10^{-7} \text{M}$ (0.095ppm) y el límite de la cuantificación $2.46 \times 10^{-6} \text{M}$ (0.25ppm).
- c. se encontró que en las muestras de suelo Xochimilco B el contenido de cromo total es de $1.58 \times 10^{-3} \text{M}$ (164.45 ppm).
- d. al utilizar las bombas de digestión para horno de microondas, es necesario revisar periódicamente el empaque de teflón, ya que el deterioro de éstos puede afectar la precisión y exactitud de las determinaciones.

- De acuerdo con los experimentos de extracción realizados en este trabajo con Tris a pH=9.85, podemos establecer que con esta solución no es posible extraer cuantitativamente Cr(VI), ya que los porcentajes de recuperación son inferiores al 90%.

- Al mejorar las condiciones extrayendo con Tris a pH=13:

- a. se puede alcanzar un 98.58% de recuperación de cromo (VI) en el suelo de trabajo.
- b. la cantidad de cromo natural, debido a la presencia de minerales insolubles de este elemento, extraído del suelo de trabajo (Xochimilco B) no es detectable en absorción atómica ($LD=8.24 \times 10^{-7} \text{M}$) ni en polarografía diferencial de impulsos ($LD=1.59 \times 10^{-5} \text{M}$). Por lo que mediante el uso de este tipo de extracción se puede estar seguro que el cromo extraído será producto de las reacciones en el suelo y no producto de la disolución del mineral original que contiene.

-Se utilizó como método de especiación la polarografía, ya que además de permitir la identificación de las dos especies, puede alcanzar límites de detección adecuados para la cuantificación de cromo en un medio fuertemente

básico (pH=13), como el que se requiere para su extracción cuantitativa. Se seleccionó como electrolito soporte hidróxido de sodio 0.1M que resulta óptimo para estudiar mediante polarografía el cromo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

a. en polarografía clásica se encontró que el dominio de electroactividad para NaOH 0.1M se encuentra de -2.10V (barrera catódica) a 0.016V (barrera anódica).

b. en polarografía diferencial de impulsos la barrera catódica se encuentra en -1.85V y la anódica en -0.1V.

c. en NaOH 0.1M los sistemas Cr(VI)/Cr(III) y Cr(III)/Cr(II) no presentan comportamiento nernstiano, ya que los valores de sus respectivas pendientes al graficar $\log (i_d - i_l)/i_l$ vs E son distintos a $0.059/n$ ($T=25^\circ\text{C}$) para $n=3$ y $n=1$ respectivamente.

d. en presencia de extracto de suelo hay variación en la pendiente de la gráfica de i (μA) vs conc. (M) tanto de cromo (VI), como de cromo (III). Por lo que puede deducirse que la materia orgánica soluble al adsorberse al electrodo ocasiona los cambios, así como su interacción con el cromo en solución produciendo una variación en los coeficientes de difusión. Por este motivo las determinaciones deben realizarse en presencia de extracto de suelo.

e. mediante polarografía diferencial de impulsos en NaOH 0.1M con extracto de suelos, se encontró que el intervalo de concentración de cromo (VI) de 2.5×10^{-5} a 12.0×10^{-4} M es lineal para su determinación. El límite de detección es 1.59×10^{-5} M y el de cuantificación de 3.03×10^{-5} M.

f. para Cr(III) en presencia de extracto de suelo y mediante PDI, se encontró que el intervalo de concentración de 2.2×10^{-5} a 12.3×10^{-4} M es lineal para su determinación. El LD es de 2.85×10^{-5} M y el de cuantificación de 2.75×10^{-4} M.

g. al comparar los límites de detección de las dos técnicas utilizadas para la determinación de cromo, encontramos que el LD obtenido mediante absorción atómica (AA) es menor que el encontrado mediante PDI. Esto se debe a que en PDI interfiere la MO presente. Sin embargo, mediante esta técnica (AA) no es posible cuantificar individualmente cromo (III) y (VI).

h. no se alcanzó el LD informado en la literatura 1×10^{-7} M para cromo, debido a la presencia de materia orgánica soluble. i. el resto de

especies presentes en solución no causan interferencias importantes (Al, Zn, etc).

j. los resultados obtenidos de este estudio, permiten identificar las dos especies del cromo VI y III en un medio tan complejo como es un suelo orgánico.

- En las condiciones anteriormente establecidas, es decir extracciones con Tris (pH=13) y determinación mediante polarografía diferencial de impulsos, se cuantificó cromo de suelos con pH=8 (pH original de suelo Xochimilco B), pH=4, y 2 (suelo Xochimilco B más H₂SO₄). Se encontró que:

a. en el extracto de suelo de pH=8 se logró un porcentaje de recuperación de 98.55% de cromo (VI).

b. en los extractos de suelo de pH=4 y 2 se observan dos señales, una que corresponde a la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y una señal asimétrica distinta a las anteriormente observadas (señal de reducción de Cr(VI) y Cr(III)), que desaparece, al adicionar CrO₂²⁻. Cuando esta señal desaparece la de Cr(VI)/Cr(III) se incrementa para dar lugar a un porcentaje de recuperación de 99.26% y 99.07% para pH=2 y 4 respectivamente. Es posible que la señal asimétrica se deba a la existencia de un compuesto del tipo de [Cr(AF)_{ox}]³⁺, que al reaccionar con CrO₂²⁻ da lugar a [Cr(AF)_{red}]³⁺ y a CrO₄²⁻ con lo que se puede cuantificar todo el cromo (VI) inicialmente agregado.

- El método polarográfico elimina los errores que tradicionalmente se cometen al considerar que la diferencia del cromo total determinado por A.A. y el cromo hexavalente cuantificado colorimétricamente, en muestras de origen natural se debe a la presencia de cromo trivalente. La diferencia entre esas dos técnicas se puede presentar por interferencias de otros iones de la solución, por ejemplo hierro; o porque las sensibilidades de los métodos son distintas o se forma cromo trivalente durante la determinación analítica.

- La presencia de una onda de reducción de Cr(III) tan clara como la que se observó (señal asimétrica), puede ser utilizada para estudiar la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en suelos.

- El método de especiación propuesto no exige realizar los experimentos de

reducción del cromo hexavalente en solución, donde únicamente se pueden tener moléculas orgánicas de bajo peso molecular solubles; sino que es posible establecer condiciones muy parecidas a las que ocurren en un medio natural en donde los humatos y fulvatos pueden estar insolubles y la reacción de reducción puede llevarse a cabo en la superficie de las partículas coloidales del suelo.

Sin embargo, preliminarmente se debe confirmar que la señal asimétrica observada corresponde a un quelato de cromo trivalente con MON, repitiendo los experimentos con ácidos fúlvicos o húmicos puros, y un reductor distinto a Cr(III). También se requiere determinar si la velocidad de la reducción influye en la formación del quelato, esto es, si en caso de una reducción lenta se observa la misma señal, y si la sensibilidad del método, es suficiente para aplicarlo a reacciones naturales, donde la cantidad de cromo trivalente formado puede ser muy pequeña.

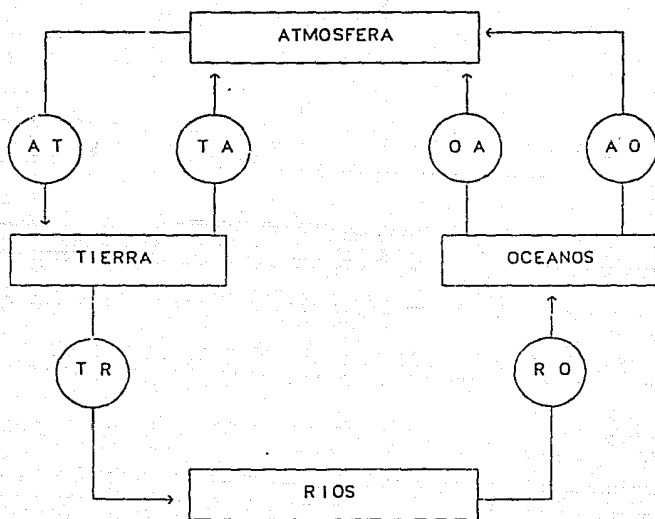


FIGURA 1.1 Ciclo global de los elementos químicos.
Componentes de almacenamiento (rectángulos)
y de transferencia (círculos)
(Sposito, 1989)

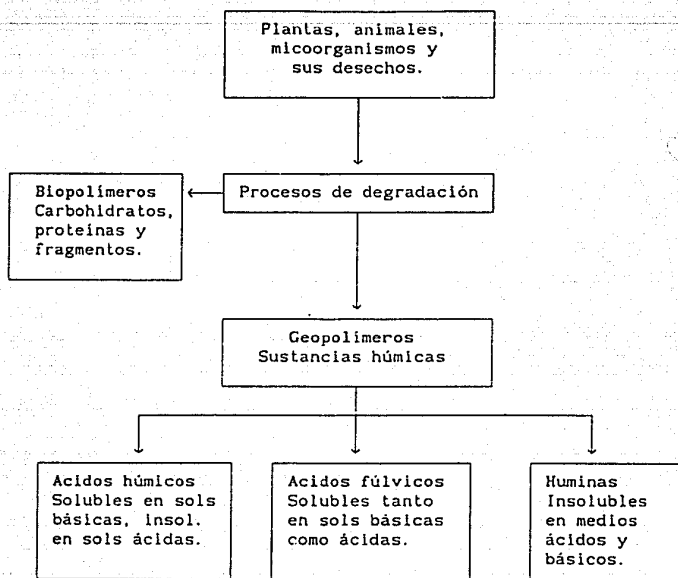


FIGURA 1.2 Origen De Las Sustancias Húmicas Y Sus Relaciones Entre Ellas. Saar y Weber, 1982.

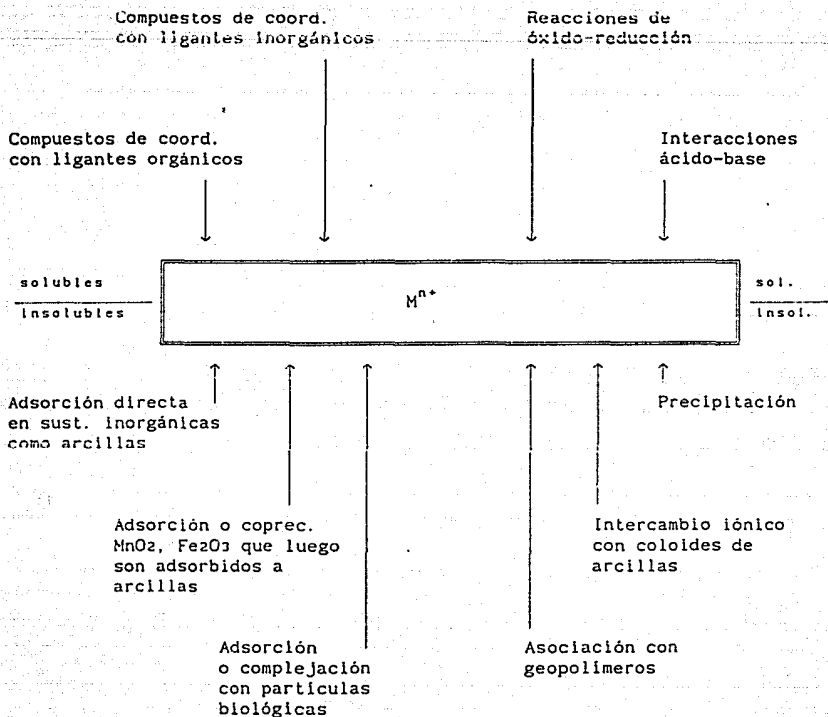


FIGURA 1.3 Factores que afectan la especiación de los metales en los sistemas acuosos (solubles) y en fase sólida (insolubles).
Snodgrass, 1980

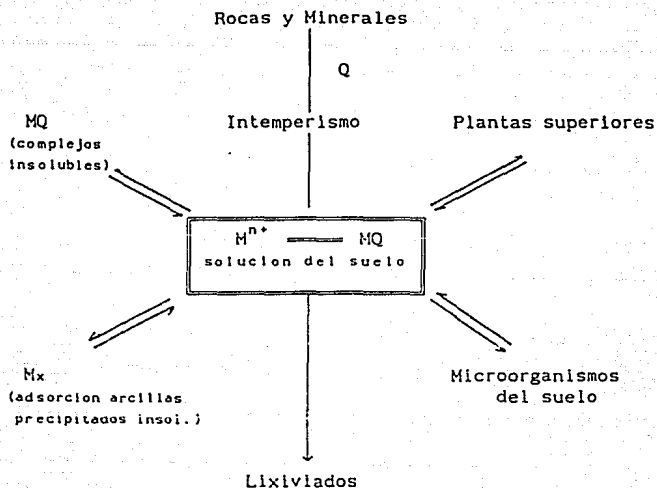


FIGURA 1.4 Diagrama de las Reacciones de la Materia Orgánica que Involucran a los Iones Metálicos en el Suelo. (Q se refiere a los agentes quelantes, pero también se pueden formar compuestos de coordinación con ligantes que no formen anillos). Stevenson, 1981.

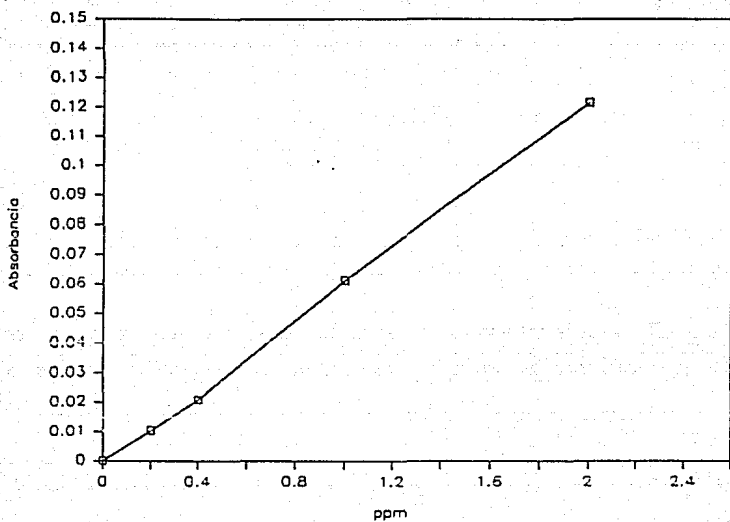


FIGURA III.1

GRAFICA DE ABSORBANCIA vs ppm DE $K_2Cr_2O_7$
MEDIANTE ABSORCION ATOMICA

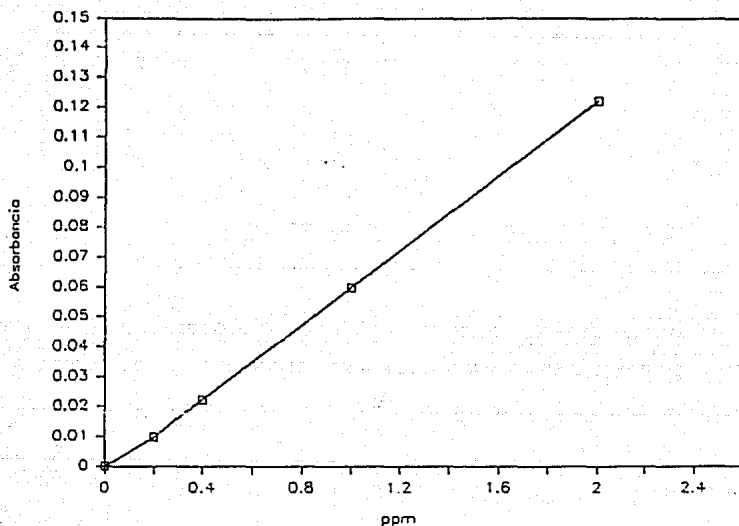


FIGURA III.2

GRAFICA DE LA REGRESION LINEAL DE LA FIGURA III.1
 ABSORBANCIA vs ppm DE $K_2Cr_2O_7$
 MEDIANTE ABSORCION ATOMICA

ECUACION DE LA RECTA OBTENIDA MEDIANTE MINIMOS CUADRADOS:
 $y' = -1.605 \times 10^{-3} + 0.0616x$, $r = 0.9995$.

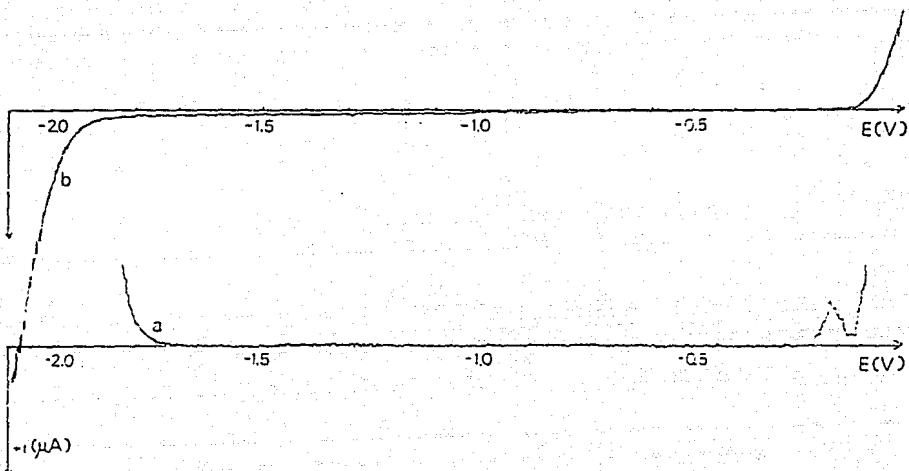


FIGURA III.3

Dominios de Electroactividad de NaOH 0.1M.

a. Obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos.

b. Obtenido mediante Polarografía Clásica.

(Electrodo de Trabajo: de Gota de Mercurio;

Electrodo de Referencia: Ag/AgCl y

Electrodo Auxillar: Pt).

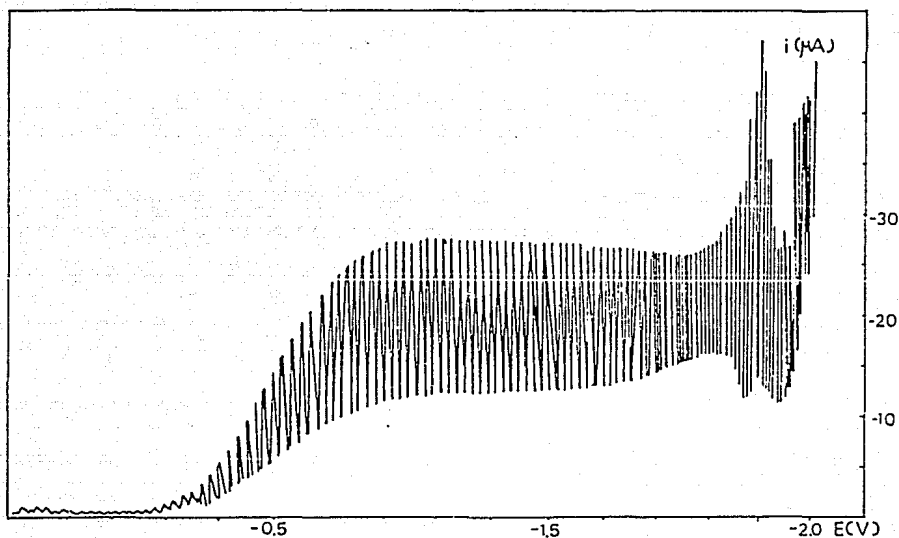


FIGURA III.4
 Polarograma de Cr (VI) $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ en NaOH 0.1M
 (Electrodo de Trabajo: de Gota de Mercurio;
 Electrodo de Referencia: Ag/AgCl y
 Electrodo Auxiliar: Pt).

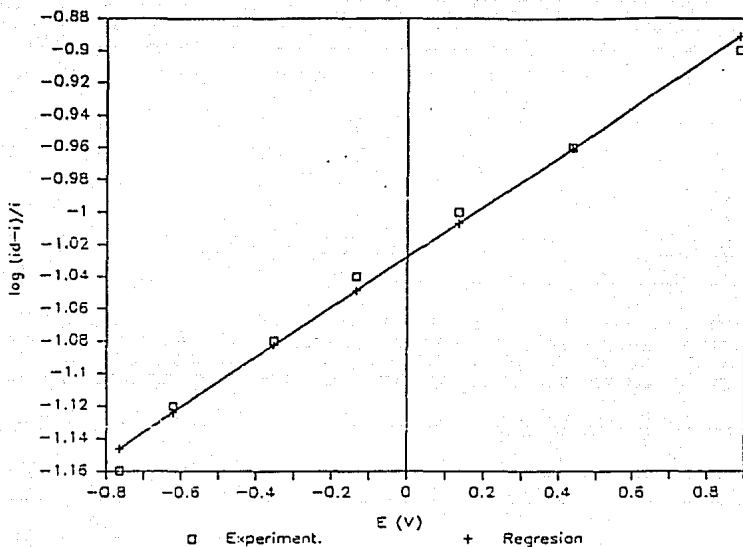


FIGURA III.5

ESTUDIO DE REVERSIBILIDAD DEL SISTEMA
 $K_2Cr_2O_7$ EN NaOH 0.1M. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA
 DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO,
 ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt) .

$$E_{1/2} = -1.022 \quad 1.44 \times 10^{-2} \text{ v}$$

$$\text{PENDIENTE} = 0.16, \quad r = 0.996$$

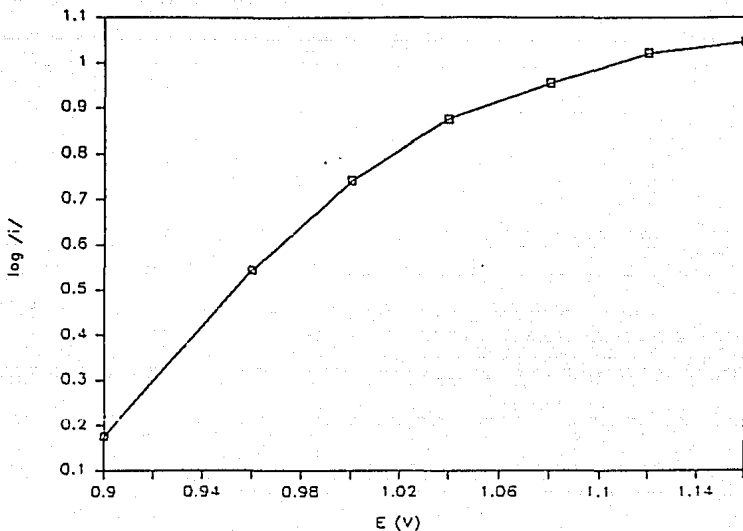


FIGURA III.6

GRAFICA DE TAFEL PARA LA REDUCCION
 DE Cr VI A Cr III EN NaOH 0.1M. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE
 POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE
 MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO
 AUXILIAR Pt). $\alpha n = 0.368$, $\log i_0 = -11.72$

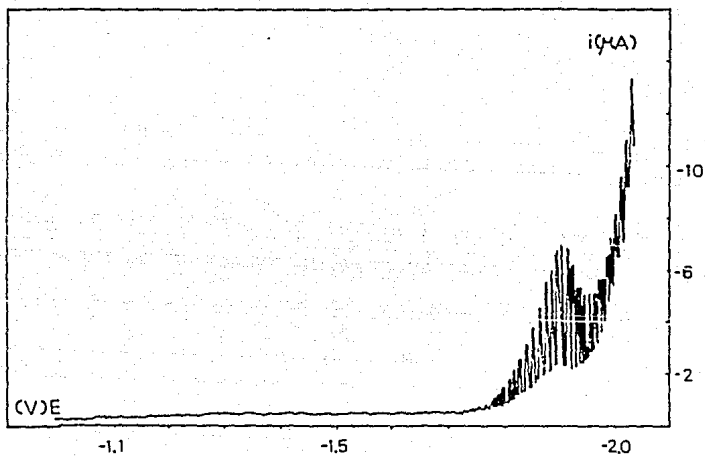


FIGURA III.7
 Polarograma de Cr (III) $4.99 \times 10^{-4} M$ en NaOH 0.1M
 (Electrodo de Trabajo: de Gota de Mercurio;
 Electrodo de Referencia: Ag/AgCl y
 Electrodo Auxiliar: Pt).

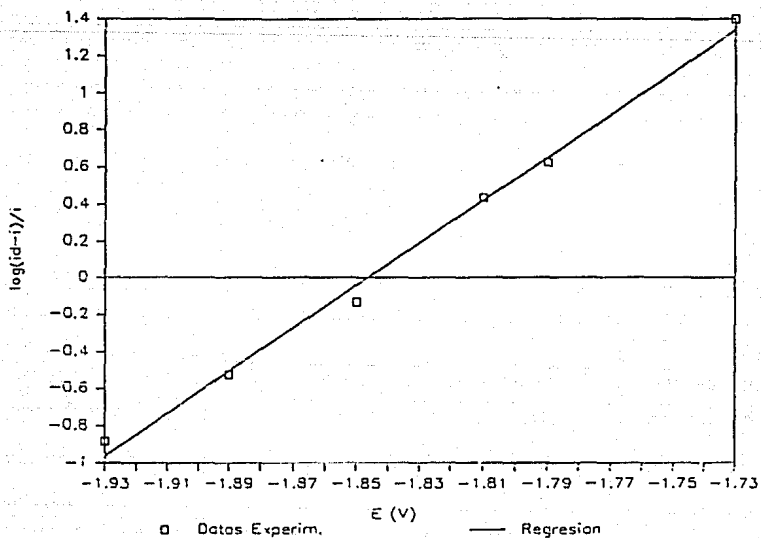


FIGURA III.8

ESTUDIO DE REVERSIBILIDAD DEL SISTEMA
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ EN NaOH 0.1M. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE
 POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE
 MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO
 AUXILIAR Pt).

$E_{1/2} = -1.85 \quad 0.078 \text{ V.}$
 PENDIENTE = 0.0862, $r = 0.9972.$

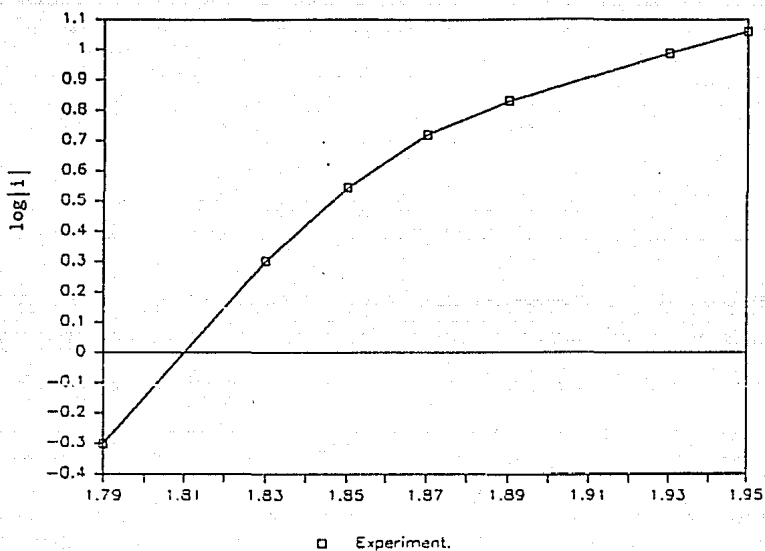


FIGURA III.9

GRAFICA DE TAFEL PARA LA REDUCCION DE
 CrIII A CrII EN NaOH 0.1M. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE
 POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE
 MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO
 AUXILIAR Pt).

$$\alpha n = 0.436, \log i_0 = -13.089.$$

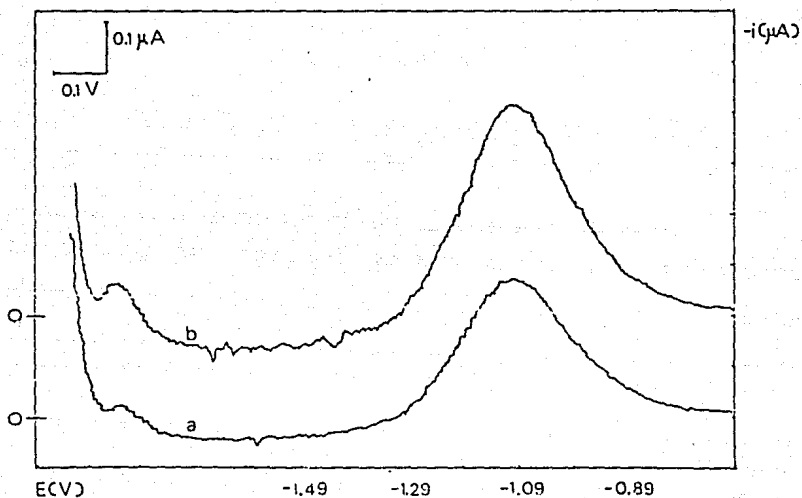


FIGURA III.10
 Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial
 de Impulsos para Cr (VI) en NaOH 0.1M.
 a. $1.99 \times 10^{-4} M$. b. $2.99 \times 10^{-4} M$.
 $\Delta E = 10 mV$; t de goteo = 1 gota/s; vel. de barrido = 5 mV/s

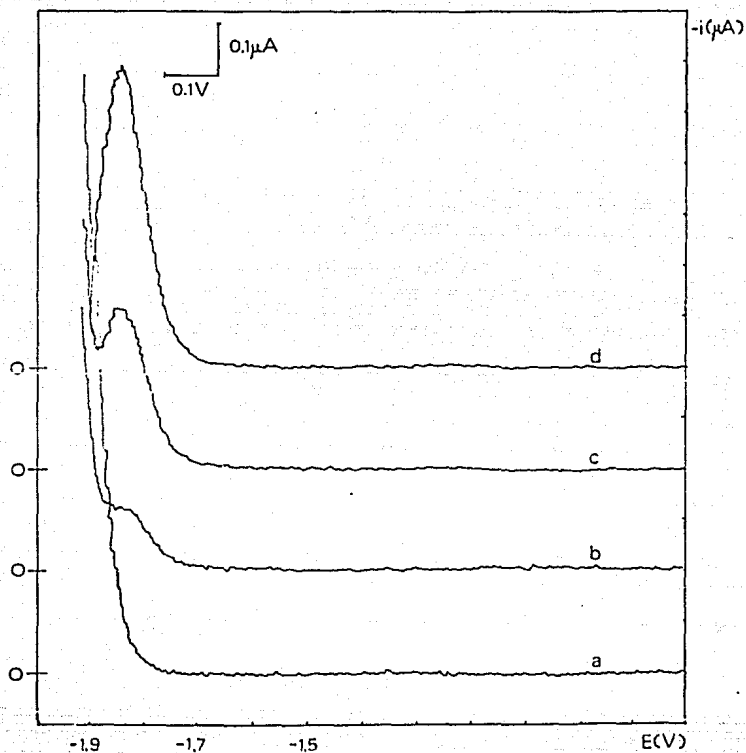


FIGURA III.11
 Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial
 de Impulsos para Cr (III) en NaOH 0.1M.
 a. electrolito soporte. b. 1.99×10^{-4} M. c. 3.99×10^{-4} M.
 d. 4.99×10^{-4} M.
 $\Delta E = 10 \text{ mV}$; t de goteo = 1 gota/s; vel. de barrido = 5 mV/s

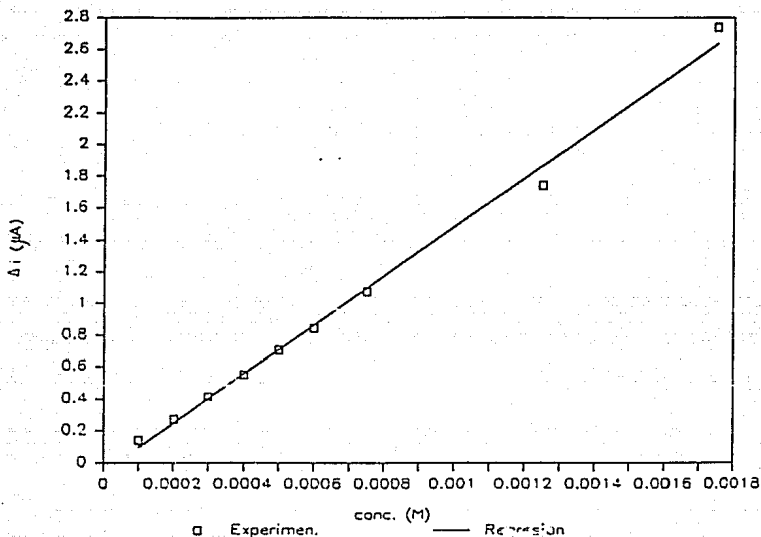


FIGURA III.12

GRAFICA DE Δi (μA) vs Conc. (M) DE $K_2Cr_2O_7$
 EN NaOH 0.1M. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA
 DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE
 MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO
 AUXILIAR Pt).

ECUACION DE LA RECTA OBTENIDA MEDIANTE MINIMOS CUADRADOS:

$$y' = 1527.77 \cdot x - 4.489 \times 10^{-2}$$

$$r = 0.9974$$

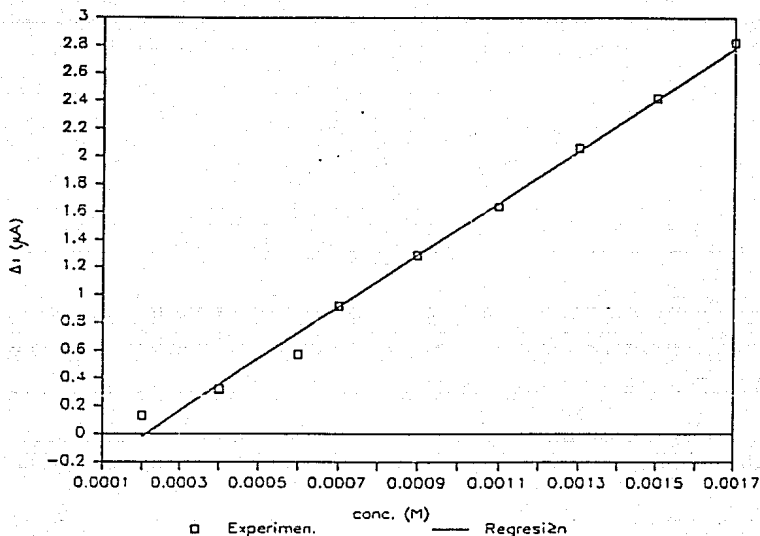


FIGURA III.13

GRAFICA DE Δi (μA) vs Conc. (M) DE $Cr_2(SO_4)_3$
 EN NaOH 0.1M. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA
 DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE
 MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO
 AUXILIAR Pt).

ECUACION DE LA RECTA OBTENIDA MEDIANTE MINIMOS CUADRADOS:

$$y' = 1868.54 * x^{0.3922}$$

$$r = 0.996$$

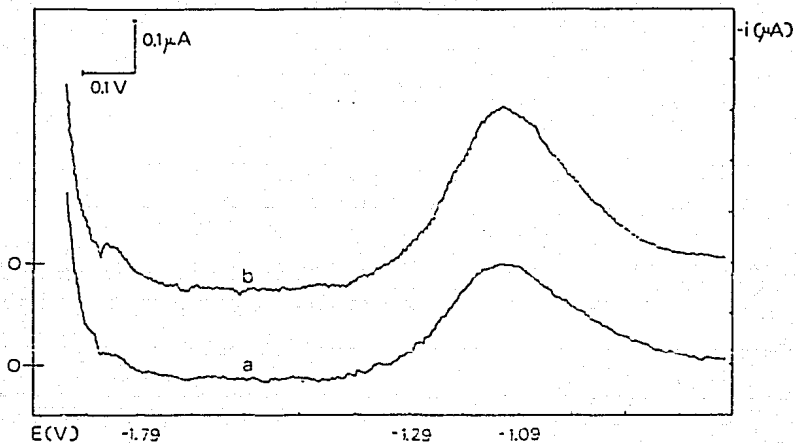


FIGURA III.14
 Polarograma obtenido mediante Polarografía
 Diferencial de Impulsos para Cr (VI) en NaOH 0.1M, en
 Presencia de Extracto de Suelo.
 a. 1.99×10^{-4} M. b. 2.99×10^{-4} M.
 $\Delta E = 10 \text{ mV}$; t de gota = 1 gota/s; vel. de barrido = 5 mV/s

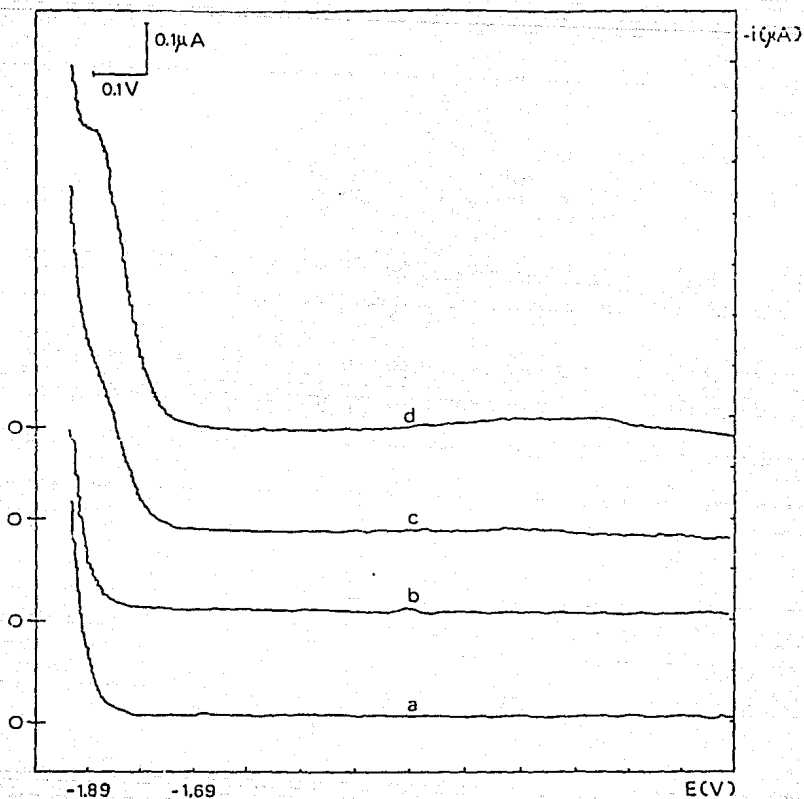


FIGURA III.15

Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos para Cr (III) en NaOH 0.1M, en Presencia de Extracto de Suelo.

- a. electrolito soporte, NaOH 0.1M.
- b. NaOH 0.1M + extracto de suelo.
- c solución b. + 7.5×10^{-4} M Cr (III).
- d. solución b. + 1.25×10^{-3} M Cr (III).

$\Delta E=10\text{mV}$; t de goteo= 1 gota/s; vel.de barrido= 5 mV/s

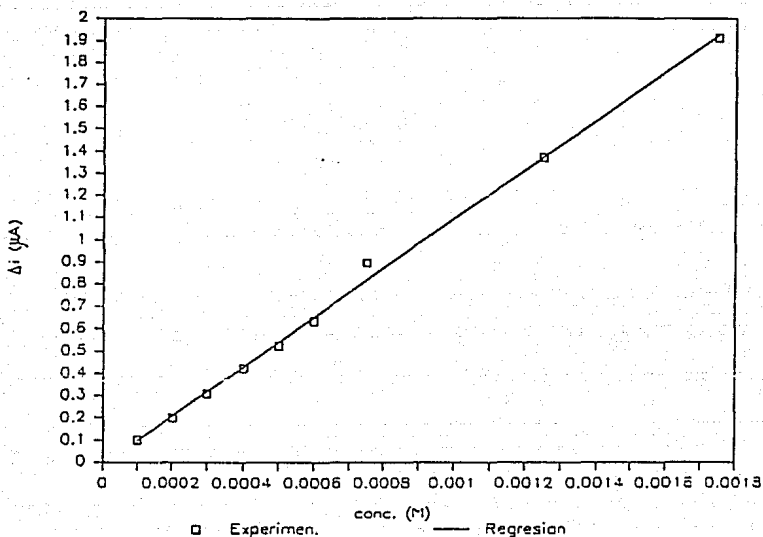


FIGURA III.16

GRAFICA DE Δi (μA) vs Conc. (M) DE $K_2Cr_2O_7$
 EN NaOH 0.1M, EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO.
 DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE
 IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO, ELECTRODO DE
 REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt).
 ECUACION DE LA RECTA OBTENIDA MEDIANTE MINIMOS CUADRADOS:
 $y' = 1105.497 \cdot x - 9.45 \cdot 10^{-3}$
 $r = 0.9989$

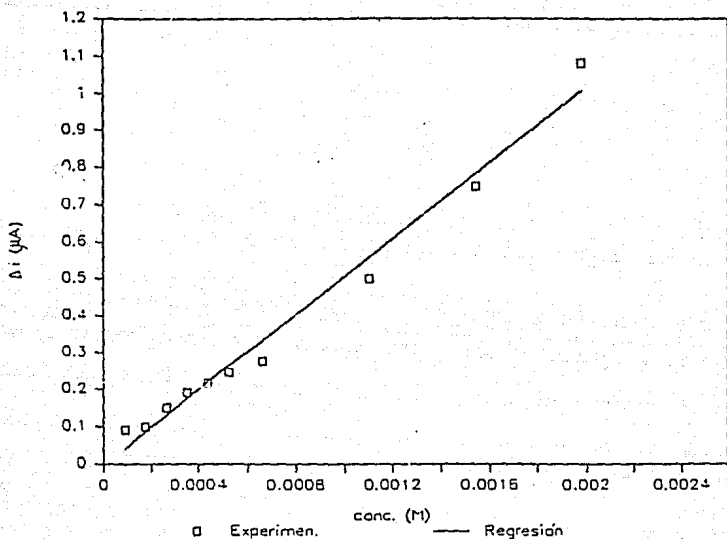


FIGURA III.17

GRAFICA DE Δi (μA) vs Conc. (M) DE $Cr_2(SO_4)_3$
 EN NaOH 0.1M EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO.
 DATOS OBTENIDOS MENTANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE
 IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO, ELECTRODO DE
 REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt).
 ECUACION DE LA RECTA OBTENIDA MEDIANTE MINIMOS CUADRADOS:

$$y' = 509.44 * x - 3.563 \times 10^{-3}$$

$$r = 0.9921$$

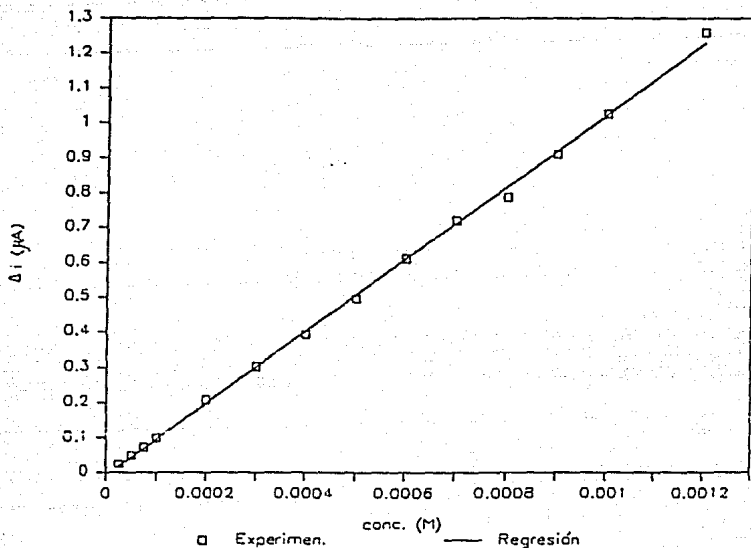


FIGURA III.18

ESTUDIO DE LINEALIDAD DE LA CURVA
 PATRON DEL SISTEMA $K_2Cr_2O_7$ 0.01M EN NaOH 0.1M
 EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO
 DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE
 IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO, ELECTRODO DE
 REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt).
 ECUACION DE LA RECTA OBTENIDA MEDIANTE MINIMOS CUADRADOS:
 $y' = 1115.49.03 \cdot x - 6.18 \times 10^{-3}$
 $r = 0.9994$

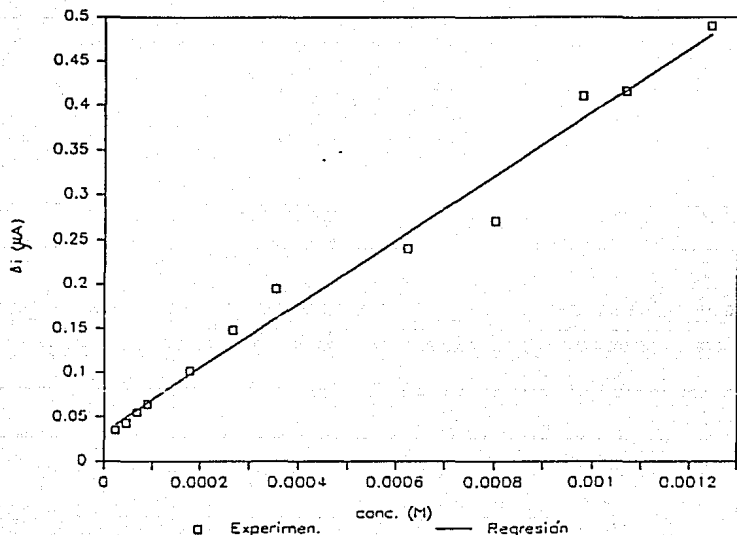


FIGURA III.19

ESTUDIO DE LINEALIDAD DE LA CURVA
 PATRON DEL SISTEMA $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.01M EN NaOH 0.1M
 EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO
 DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE
 IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO, ELECTRODO DE
 REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt).
 ECUACION DE LA RECTA OBTENIDA MEDIANTE MINIMOS CUADRADOS:
 $y' = 509.44 \cdot x + 2.88 \cdot 10^{-2}$
 $r = 0.990$

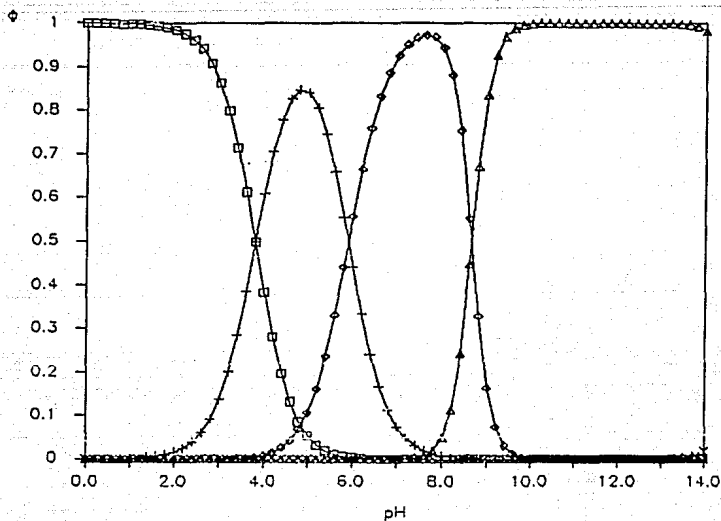


FIGURA III.20

DIAGRAMA DE PREDOMINIO DE ESPECIES DE Cr (III) EN
 FUNCION DEL pH.

SIMBOLOS: \square = $[Cr]^{3+}$, \diamond = $[Cr(OH)_2]^+$,
 Δ = $(CrO_2)^-$, \times = $(CrO_3)^{3-}$

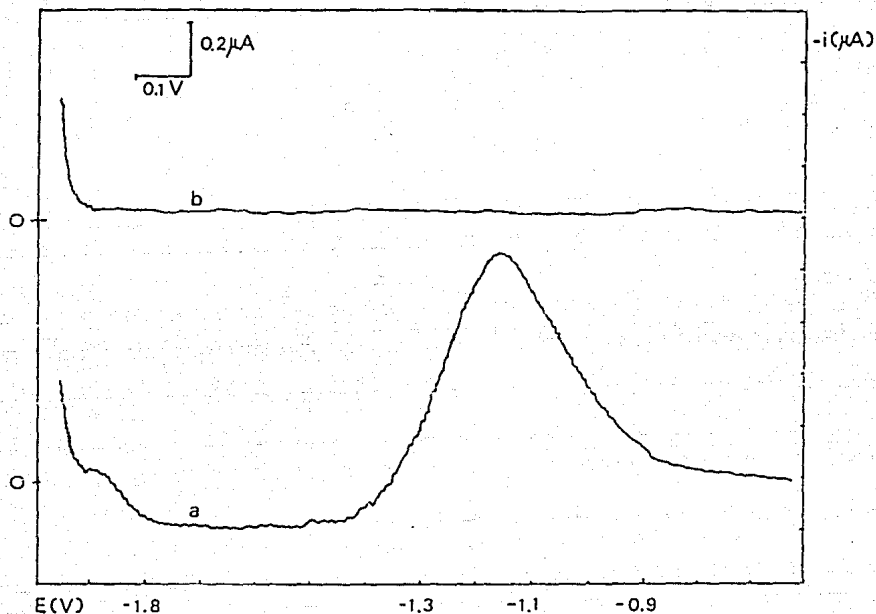


FIGURA III.21

Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos para el Extracto de Suelo de $\text{pH}=8$ más Cr(VI) adicionado, en $\text{NaOH } 0.1\text{M}$ Extracciones realizadas con $\text{Tris pH}=13$.

a. primera extracción. b. segunda extracción.

$\Delta E=10\text{mV}$; t de goteo= 1 gota/s ; vel.de barrido= 5 mV/s

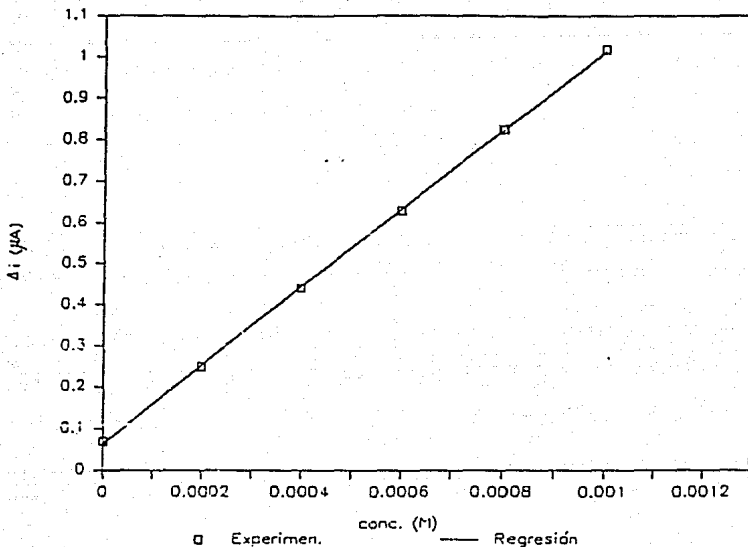


FIGURA III.22

GRAFICA DE Δi (μA) vs Conc. (M) DE CrVI DEL EXTRACTO DE SUELO DE pH=8 (PRIMERA EXTRACCION) EN NaOH 0.1M EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt).

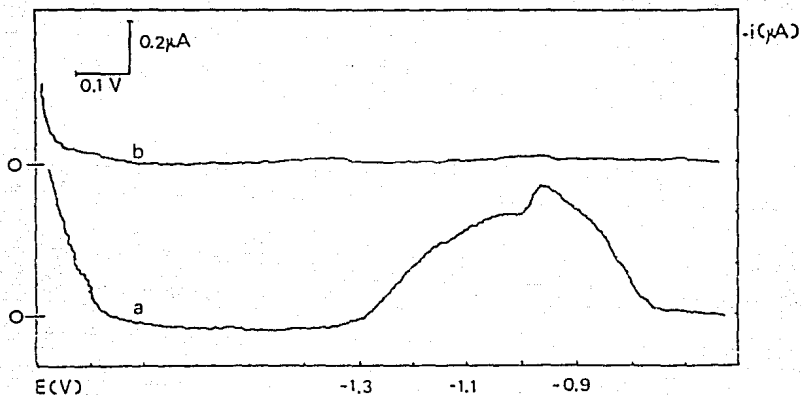


FIGURA 111.23

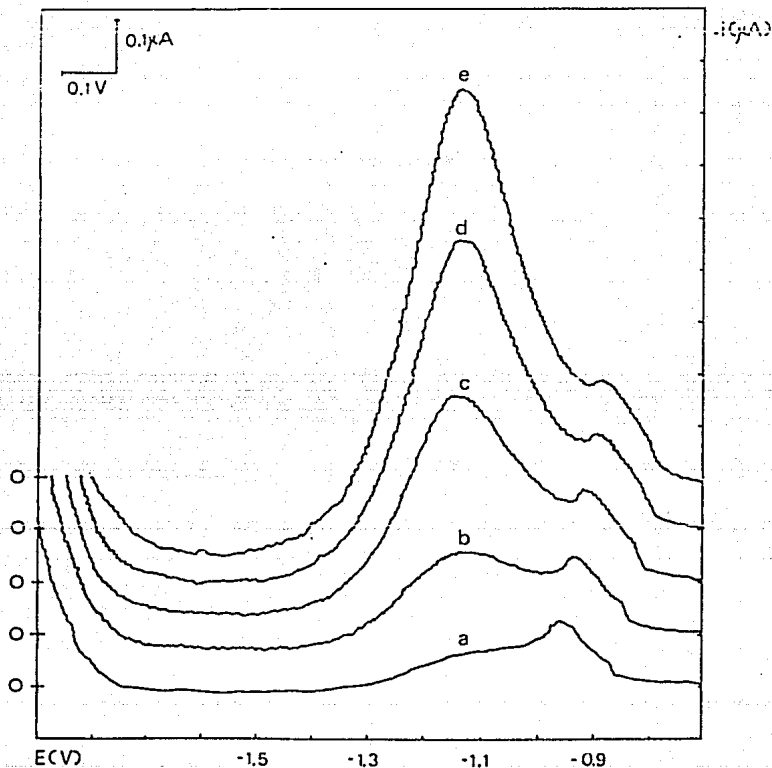
Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos para el Extracto de Suelo de pH=4 más Cr(VI) adicionado, en NaOH 0.1M Extracciones realizadas con Tris pH=13.
 a. primera extracción. b. segunda extracción.
 $\Delta E=10mV$; t de goteo= 1 gota/s; vel.de barrido= 5 mV/s

FIGURA III.24

Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos para el Extracto de Suelo de pH=4 más Cr(VI) adicionado, en NaOH 0.1M. Extracciones realizadas con Tris pH=13.

- a. NaOH 0.1M + extracto de suelo pH=4
- b. solución a. + 9.99×10^{-5} M Cr(VI).
- c. solución a. + 2.99×10^{-4} M Cr(VI).
- d. solución a. + 4.99×10^{-4} M Cr(VI).
- e. solución a. + 6.99×10^{-4} M Cr(VI).

$\Delta E=10\text{mV}$; t de goteo= 1 gota/s; vel.de barrido= 5 mV/s



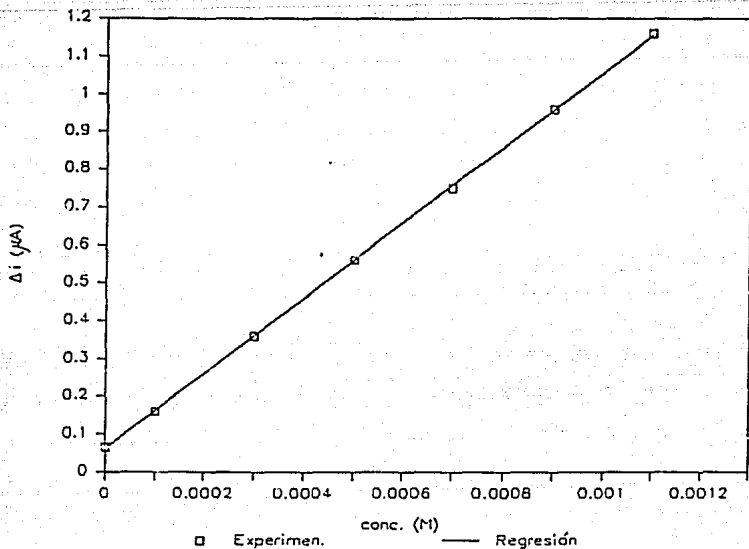


FIGURA III.25

GRAFICA DE Δi vs Conc. DE CrVI DEL EXTRACTO DE SUELO DE pH=4 (PRIMERA EXTRACCION) EN NaOH 0.1M EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt).

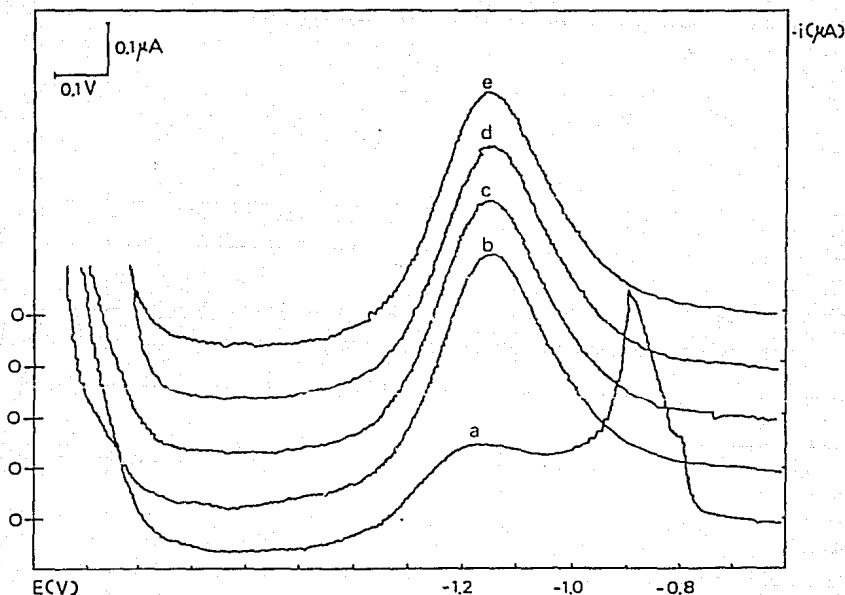


FIGURA III.26

Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos para el Extracto de Suelo de pH=4 más Cr(VI) adicionado, en NaOH 0.1M. Extracciones realizadas con Tris pH=13.

a. NaOH 0.1M + extracto de suelo pH=4

b. solución a. + 1.76×10^{-4} M Cr(III).

c. solución a. + 3.52×10^{-4} M Cr(III).

d. solución a. + 5.28×10^{-4} M Cr(III).

e. solución a. + 7.05×10^{-4} M Cr(III).

$\Delta E=10$ mV; t de goteo= 1 gota/s; vel. de barrido= 5 mV/s

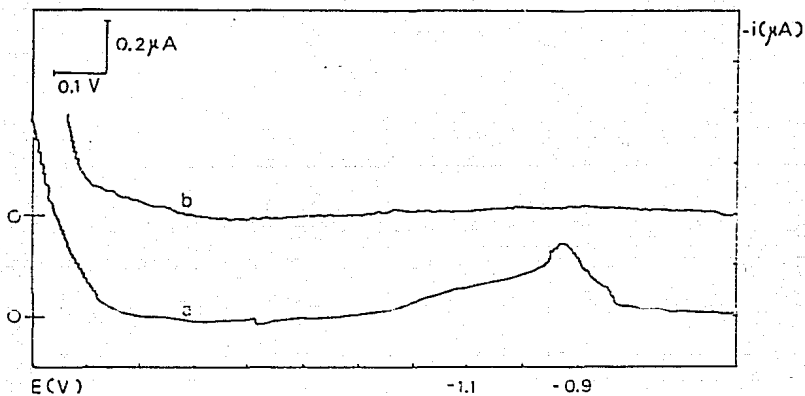


FIGURA III.27
 Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial
 de Impulsos para el Extracto de Suelo de pH=2
 más Cr(VI) adicionado, en NaOH 0.1M
 a. primera extracción. b. segunda extracción.
 $\Delta E=10mV$; t de goteo= 1 gota/s; vel.de barrido= 5 mV/s

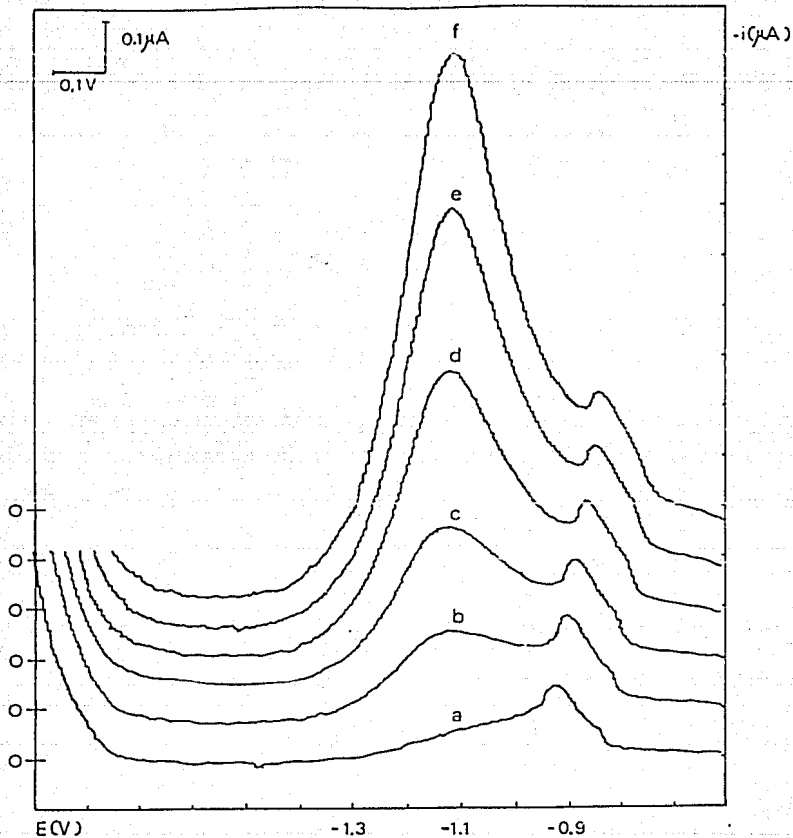


FIGURA III.28

Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos para el Extracto de Suelo de $pH=2$ más $Cr(VI)$ adicionado, en $NaOH$ $0.1M$

- a. $NaOH$ $0.1M$ + extracto de suelo $pH=2$
- b. solución a. + $9.99 \times 10^{-6} M$ $Cr(VI)$.
- c. solución a. + $1.99 \times 10^{-5} M$ $Cr(VI)$.
- d. solución a. + $3.99 \times 10^{-5} M$ $Cr(VI)$.
- e. solución a. + $5.99 \times 10^{-5} M$ $Cr(VI)$.
- f. solución a. + $7.99 \times 10^{-5} M$ $Cr(VI)$.

$\Delta E=10mV$; t de goteo= 1 gota/s; vel.de barrido= $5 mV/s$

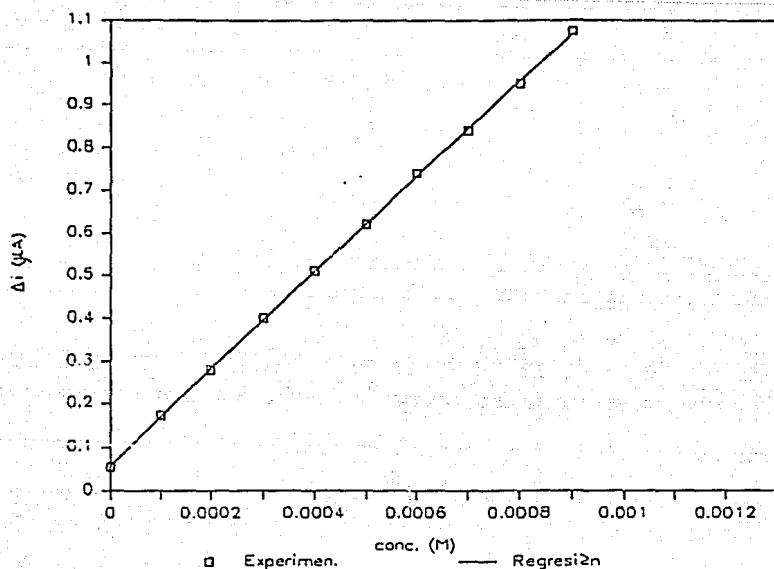


FIGURA III.29

GRAFICA DE Δi vs Conc. DE CrVI DEL EXTRACTO DE SUELO DE pH=2 (PRIMERA EXTRACCION) EN NaOH 0.1M EN PRESENCIA DE EXTRACTO DE SUELO. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS (ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO, ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl Y ELECTRODO AUXILIAR Pt).

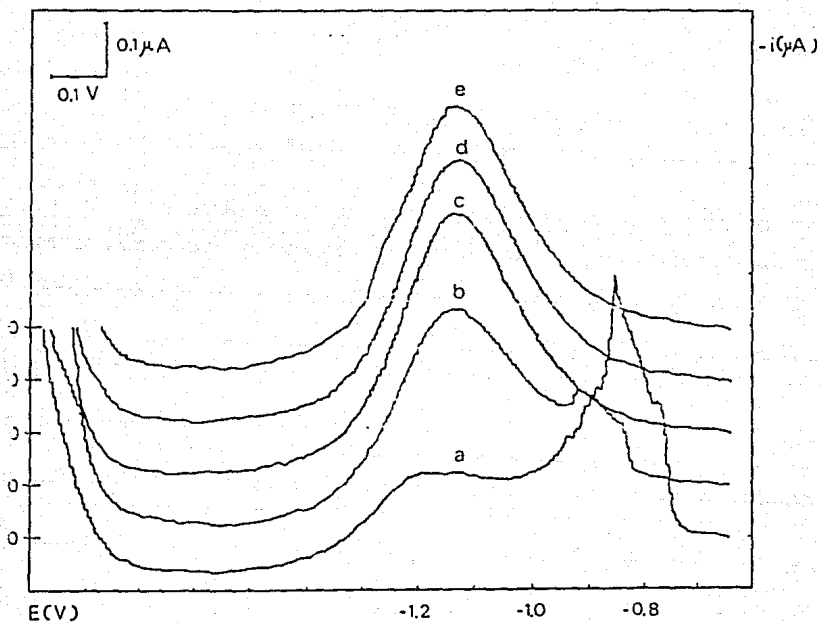


FIGURA III.30

Polarograma obtenido mediante Polarografía Diferencial de Impulsos para el Extracto de Suelo de pH=2

más Cr(VI) adicionado, en NaOH 0.1M

a. NaOH 0.1M + extracto de suelo pH=2

b. solución a. + 8.81×10^{-5} M Cr(III).

c. solución a. + 2.64×10^{-4} M Cr(III).

d. solución a. + 4.41×10^{-4} M Cr(III).

e. solución a. + 6.17×10^{-4} M Cr(III).

$\Delta E=10\text{mV}$; t de goteo= 1 gota/s; vel.de barrido= 5 mV/s

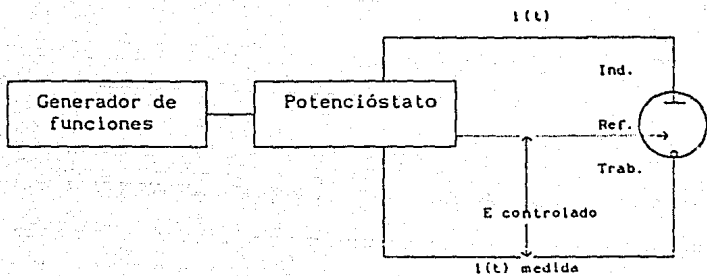


FIGURA AIII.1 Diagrama del Arreglo Experimental para Experimentos a Potencial Controlado

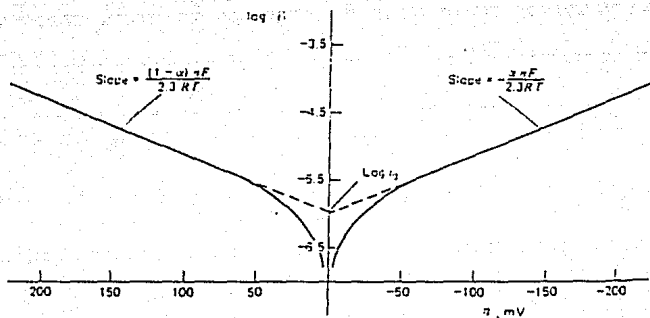


FIGURA A111.2 Gráfica de Tafel
 Para las Ramas Anódica y Catódica de la Curva
 i vs Sobrepotencial (η) Para el Sistema $O + ne^- \rightarrow R$
 Donde $n=1$, $\alpha=0.5$, $T=298 \text{ K}$, y $j_0=10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

ANEXO I

Las técnicas utilizadas para caracterizar el suelo utilizado son (José-Núñez 1987):

1. Medición de pH en agua relación 1:5.

- Secado de la muestra durante 48 horas.
- Molido y tamizado con la malla num. 10 para separar pequeñas raíces y piedras.
- Pesado de 10 g de suelo.
- Adición de 50 ml de agua, se colocan junto con el suelo en frasco de vidrio y se tapa con tapón de plástico.
- Se agita mecánicamente durante 30 minutos y se deja sedimentar.
- Se procede a la medición de pH.

2. Medición de pH en CaCl_2 en relación 1:5.

- Se realizan los pasos a, b, c de la técnica anterior.
- Se adicionan 50 ml de CaCl_2 0.0154 M pH=6.2. se colocan junto con el suelo en un frasco de vidrio y se tapa con tapón de plástico.
- Se realizan los pasos e y f de la técnica anterior.

3. Punto y extracto de saturación.

- Pesar 200g de suelo secado al aire que pase por un tamiz de 2 mm, y colocarlo en un recipiente de plástico.
- Añadir agua destilada y remover con la espátula.
- Ocasionalmente, tapar el recipiente para consolidar la muestra.
- La pasta estará lista cuando brilla y cae con facilidad de la espátula, sin dejarla manchada.
- Dejar reposar una hora y repetir la prueba para ver si realmente se obtuvo el punto de saturación. No debe observarse agua sobre la pasta, si es así, añadir una cantidad conocida de suelo adicional, y si al contrario falta agua, se añade cuidadosamente para no excederse.
- Filtrar con vacío para obtener el extracto de saturación.

4. Determinación de conductividad.

Puede determinarse en la solución sobrenadante de la determinación de pH en agua, o en el extracto de saturación.

5. Determinación de la capacidad de intercambio (Hesse 1971, WAGENINGEN)

- 2g de suelo se agitan mecánicamente durante 5 minutos con 16 ml de acetato de sodio de pH=8.2. Los tubos se tapan con tapones de plástico.
- La suspensión se centrifuga durante 5 minutos a 2000 rpm.
- Se decanta suavemente, el líquido se desecha y se repite el proceso anterior 5 veces.
- Para eliminar el acetato de sodio el suelo, se agita mecánicamente con 16 ml de etanol durante 5 minutos. Se centrifuga y elimina el líquido sobrenadante hasta que la conductividad del supernadante sea menor a 40 micromhos/cm (generalmente se repite la operación de 6 a 7 veces).

- e. Se agregan a continuación 16 ml de acetato de amonio (concentración). Se agita durante 5 minutos y se centrifuga, también, durante 5 minutos. El supernadante debe decantarse cuidadosamente a un matraz aforado de 100 ml (esta operación se repite 5 veces).
- f. El contenido de sodio de este extracto diluido se determina flamométricamente.
- g. Preparación de la curva de calibración de sodio de modo que contenga las siguientes concentraciones: 0, 0.5, 1, 1.5 y 2 meq de sodio por litro.
- h. Lectura en el flamómetro de la concentración de las soluciones obtenidas.

6. Determinación de materia orgánica, Método de Walkley-Black.

- a. Pesar 0.5 g de suelo seco al aire en un matraz erlenmeyer de 250 ml.
- b. Agregar 5 ml de solución de $K_2Cr_2O_7$ 1 N.
- c. Dar al matraz un movimiento de giros para mezclar el reactivo con el suelo.
- d. Adicionar rápidamente 10 ml de H_2SO_4 concentrado y otra vez mezclar por 30 segundos.
- e. Dejar reposar el matraz por 30 minutos.
- f. Adicionar 100 ml de agua destilada y 5 ml de H_3PO_4 concentrado.
- g. Enfriar la solución (el punto final de la titulación es fácilmente determinado con una mezcla fría).
- h. Adicionar 0.5 ml del indicador bariosulfonato de difenilamina.
- i. Titular el exceso de dicromato de potasio con una solución de Fe_2SO_4 0.5N. Cerca del punto final de la titulación, el color es violeta-azul y termina con un color verde esmeralda. Anotar el gasto de Fe_2SO_4 .
- j. Realizar las mismas operaciones con un blanco que contenga 5 ml de $K_2Cr_2O_7$.
- k. Anotar el gasto de Fe_2SO_4 para cada una de las muestras y para el blanco, este último dato es importante para determinar la normalidad del Fe_2SO_4 cada vez que se realice el análisis, ya que es una solución muy inestable.

7. Determinación de densidad aparente.

- a. Mezclar perfectamente la muestra de suelo.
- b. Tomar una probeta de 10 ml y pesarla, anotar el peso.
- c. Agregar suelo hasta dicho volumen y pesarla, anotar el peso.

8. Determinación del color del suelo.

El color del suelo se determina convenientemente comparando una pequeña muestra de éste con la carta de colores de Munsell. La carta que generalmente se usa, sólo es una quinta parte de la versión completa. Su principio se basa en 3 variables simples, que cuando se combinan, describen todos los colores y permiten distinguir entre uno y otro, estas son:

El matiz: Indica la relación del color con el rojo, amarillo, verde, azul y violeta; esto es, la longitud y frecuencia de las ondas luminosas que lo forman.

La saturación: Indica la luminosidad.

El brillo: Es la fuerza del color y está íntimamente ligado con el total de energía transmitida por las ondas luminosas.

ANEXO II

LÍMITES DE CONFIANZA

Los valores de los límites de confianza se calcularon a partir de la siguiente fórmula:

$$x = \bar{x} \pm t(\alpha/2) \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde \bar{x} es la media, n es el número de datos, $t(\alpha/2)$ es el valor de t de Student de tablas para un nivel de significación de $\alpha/2$ y $n-1$ grados de libertad y s es la desviación estándar.

Es importante hacer notar este tratamiento es válido si se toma en cuenta una muestra de una población normal, aun cuando σ sea desconocido.

CONDICIONES PARA PODER APLICAR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS EN UNA RELACIÓN LINEAL

Las condiciones que se requieren son:

a. Independencia: la primera condición requiere que las n ejecuciones del experimento con el cual se obtiene la muestra $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \dots (x_n, y_n)$ sean independientes. b. Normalidad: la segunda condición requiere que para cada valor de x fijo, la concentración en este caso, la variable aleatoria y , la absorbancia, sea normal de media $\mu = \alpha + \beta x$, y de varianza σ^2 , siendo esta última independiente de la concentración (Miller, 1967).

PRUEBA DE HIPÓTESIS REFERENTES A DOS VARIANZAS

Para determinar si las varianzas son significativamente diferentes es decir, si provienen de la misma varianza poblacional (Kreyszig, 1981), se realizó la prueba estadística de F . Se plantearon las siguientes hipótesis:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

Se calcularon los valores de F por pares de acuerdo a:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{donde } s_1 > s_2$$

F de tablas se obtiene para n_2-1 y n_1-1 grados de libertad. Cualquier valor de F mayor al obtenido de tablas rechaza la hipótesis nula $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$. En el caso de que no se rechaza la hipótesis nula debido a que las varianzas no sean significativamente distintas, se puede decir que forman parte de una distribución normal, y entonces, se puede concluir que el método de los mínimos cuadrados puede usarse satisfactoriamente para la regresión lineal de los patrones de intervalo de concentración de interés.

PRUEBA DE HIPÓTESIS PARA DETERMINAR LA INDEPENDENCIA LINEAL DE LAS VARIABLES EN UNA REGRESIÓN LINEAL.

Se utilizó la siguiente prueba (Miller, 1967):

$$H_0: \beta = 0$$

$$H_1: \beta \neq 0$$

Si $\beta = 0$, la línea de regresión es horizontal ($y = \alpha + \beta x$) y la media de y no depende linealmente de x . Se utilizó el siguiente estadístico:

$$t = \frac{(b-\beta_0)}{Se} \left[\frac{S_{xx}}{n} \right]^{1/2}$$

Si la t calculada es mayor a $t(\alpha/2)$ de tablas podemos rechazar la hipótesis nula. Lo cual indica que la pendiente de la recta de regresión es significativamente diferente de 0 y la variable y presenta dependencia lineal con la variable x .

PRUEBA DE HIPÓTESIS REFERENTES A UNA MEDIA

Prueba de hipótesis referente a una media

$$H_0: \mu = \mu_0 \quad H_1: \mu \neq \mu_0$$

Para $n < 30$ y σ desconocida el estadístico utilizado es:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}}$$

La hipótesis nula se rechaza en el caso de que la t calculada sea mayor a la $t(\alpha/2)$ de tablas para $n-1$ grados de libertad.

MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS (Bard, 1980)

El conjunto de métodos electroanalíticos que tienen por objeto la obtención e interpretación de las curvas i vs E recibe el nombre genérico de voltamperometría. Las voltamperometrías pueden realizarse con diferentes tipos de electrodos; en el caso en que se utilice un electrodo de mercurio, sus propiedades le confieren características particulares que han permitido su amplia utilización.

De vital importancia para la química electroanalítica, tanto históricamente como en la actualidad, es este electrodo de gota de mercurio (EGM), que fue inventado por Heyrovsky para mediciones de tensión superficial. El equipo ha evolucionado al cabo de los años, pero la parte fundamental siempre es un capilar cuyo diámetro interno puede ser de aproximadamente de 6×10^{-3} a 9×10^{-3} cm. Este capilar se encuentra conectado a un reservorio de mercurio, el cual baja por capilaridad para formar una gota prácticamente esférica que crece hasta que, por su peso, no puede ser sostenida por la tensión superficial. Una gota madura tiene normalmente un diámetro del orden de 0.1cm. Si la electrólisis ocurre durante el crecimiento de la gota la corriente, que tiene una dependencia con el tiempo, refleja tanto la expansión del electrodo esférico como los efectos de disminución de la concentración de la sustancia electroactiva. Al caer la gota agita la solución y borra (casi totalmente) los efectos de disminución de la concentración, de tal manera que cada gota 'nace' en una disolución nueva. Cada gota en sí misma es un nuevo experimento que reproduce el anterior en condiciones similares, y donde es el potencial del electrodo y la composición de la disolución los factores determinantes de la intensidad de la corriente que circula por el sistema.

En resumen podemos establecer que el electrodo de mercurio presenta varias ventajas sobre los electrodos sólidos de superficie plana:

- a) En un mismo capilar el área superficial de las gotas puede ser reproducible.
- b) Debido a que las gotas agitan la solución al caer, cada gota se encuentra en una solución renovada.

c) Por el sobrepotencial de hidrógeno, el dominio de potencial es más amplio hacia la reducción.

d) El mercurio puede formar amalgamas con varios metales y de esta manera disminuir el potencial de reducción de estos.

e) En general la corriente límite de difusión se establece rápidamente y es reproducible.

Su principal desventaja es la facilidad con que se oxida, es decir, en potenciales superiores a 0.4V se forma mercurio (I) y la corriente obtenida enmascara las corrientes de oxidación de otras especies presentes en la disolución.

La polarografía se clasifica como un método indicador en régimen de difusión estacionaria, pues aún cuando los fenómenos sean de difusión pura, las señales producidas son del mismo tipo que se obtienen en un verdadero régimen de difusión estacionaria. Es decir, este tipo de régimen se establece cuando el transporte de la sustancia al electrodo se realiza a velocidad constante y la capa de disolución que rodea al electrodo (capa límite) conserva un espesor constante, lo cual se logra por un movimiento regular y uniforme del electrodo o la disolución. Como la agitación provoca movimientos de convección en la disolución a este tipo de difusión se le ha llamado difusión convectiva.

Como método indicador se entiende un método en el que se realiza una microelectrólisis, que cumple con las características siguientes: los electrodos empleados (microelectrodos) tienen una superficie pequeña (del orden de mm^2) y la cantidad de sustancia electroactiva consumida es tan baja de manera que la concentración en la disolución es prácticamente constante.

DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL

Las principales variables presentes en la determinación de las curvas intensidad-potencial, corresponden al potencial, la intensidad de la corriente eléctrica, la concentración de la especie electroactiva y el tiempo. Cuando la reacción electroquímica se realiza en forma independiente del tiempo y la cantidad de sustancia consumida es despreciable frente a la

cantidad total presente, el número de variables se reduce a dos: el potencial aplicado al electrodo y la corriente que circula por él.

Dado que nos encontramos en régimen de difusión estacionaria y se emplean microelectrodos, se registran corrientes muy débiles, debido a que los cambios de concentración son despreciables. Es común que en la determinación de las curvas i - E se emplee un montaje potencioestático, el cual está constituido por tres electrodos: un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar (en nuestro caso de plata/cloruro de plata, electrodo de gota de mercurio y platino respectivamente). La electrólisis se efectúa entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Por el electrodo de referencia no circula corriente eléctrica y su función es la de determinar el potencial del electrodo de trabajo. La diferencia de potencial entre ambos se regula mediante un potenciostato, (FIGURA A111.1).

Las curvas i - E se obtienen al imponer un potencial al electrodo de trabajo, la medida se realiza con un miliamperímetro o microamperímetro, cuando la corriente se ha estabilizado. Se impone un nuevo potencial y se realiza otra medida, determinándose así punto por punto la curva i - E .

Para que una determinación sea reproducible es esencial que el desprendimiento de las gotas sea sincronizado, es decir, en intervalos de tiempo bien regulados. Es por esto que los equipos polarográficos incluyen un dispositivo que cumple con esta función. La mayoría de estos dispositivos se basan en golpeteos precisos sobre el capilar, los cuales se realizan cuando se ha dejado crecer la gota hasta que su área ya no sufra cambios considerables.

ECUACIÓN DE ILKOVIC

Esta ecuación es la que describe mejor la corriente límite de difusión. La corriente que se mide más fácilmente es la que fluye justo antes de que caiga la gota, y de acuerdo a una aproximación lineal esta dada por:

$$(i_d)_{\max} = 708nD_0^{1/2} C_0 m^{2/3} t_{\max}^{1/6}$$

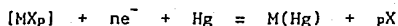
donde $(i_d)_{\max}$ es la corriente de difusión máxima que fluye durante la vida

de la gota; n es el número de electrones transferidos en la reacción de electrodo; D es el coeficiente de difusión de la especie en cm^2/seg ; m son los miligramos de mercurio que fluyen por el capilar en un segundo y t_{max} el tiempo de vida de una gota. En esta ecuación podemos observar que hay dos factores que influyen en el valor de la intensidad de la corriente límite, por un lado los parámetros de la disolución (la concentración y el coeficiente de difusión) y por el otro los parámetros del electrodo (flujo de mercurio y tiempo de vida de la gota).

SISTEMAS REVERSIBLES

Para una reacción electroquímica reversible, la forma de las curvas i vs E puede conocerse combinando las ecuaciones de Nerst y de Ilkovic. Es importante mencionar que los sistemas reversibles (nerstianos) siempre se encuentran en equilibrio. En éstos, las cinéticas son tan fáciles que la interface está gobernada solamente por los aspectos termodinámicos. Por esto no es sorprendente que los sistemas reversibles no proporcionen información cinética. En cambio, son útiles para obtener propiedades termodinámicas, como potenciales estándar, energías libres de reacción y constantes de equilibrio.

Así por ejemplo, consideremos la reducción reversible de un compuesto de coordinación:



donde las cargas del metal M y los ligantes X se omiten por simplicidad.

Para $\text{M} + ne^- + \text{Hg} = \text{M}(\text{Hg})$ tenemos que:

$$E = E^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{M}]}{[\text{M}(\text{Hg})]}$$

y para $[\text{MX}_p] = \text{M} + p\text{X}$

$$K_d = \frac{[\text{M}][\text{X}]^p}{[\text{MX}_p]}$$

Si se supone reversibilidad en los tres procesos anteriores, todos deben estar simultáneamente en equilibrio. Sustituyendo la constante de

disociación en la ecuación de Nerst, se tiene:

$$E = E^{\circ}_M + \frac{RT}{nF} \ln K_d - \frac{pRT}{nF} \ln [X] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MX_p]}{[M(Hg)]}$$

Si se considera que inicialmente la concentración de M(Hg) es nula, que la especie [MX_p] difunde al electrodo y que la concentración de X es mucho mayor que la de [MX_p], para que el proceso electródico tenga poco efecto en el valor de [X] en la superficie, por combinación con la ecuación de Ilkovic, se llega a:

$$E = E^{\circ}_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d(t) - i(t)}{i(t)}$$

donde E^o_{1/2} es el potencial de media onda cuando i=i_d/2 y esta dado por:

$$E^{\circ}_{1/2} = E^{\circ}_M + \frac{RT}{nF} \ln K_d - \frac{pRT}{nF} \ln [X] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_a}{m_c}$$

y m_a = m_{M(Hg)} = [(7/3) D_o/πt_{max}]^{1/2} y m_c = m_(MX_p) que se define análogamente. m involucra D_o (la constante de difusión) de las especies en solución, pero como estas constantes generalmente son del mismo orden de magnitud, el cociente de m_a/m_c es aproximadamente igual a 1 y la ecuación se puede escribir:

$$E^{\circ}_{1/2} = E^{\circ}_M + \frac{RT}{nF} \ln K_d - \frac{pRT}{nF} \ln [X]$$

Con estas ecuaciones queda claro que la forma de la señal es igual a la de una reacción de oxido reducción simple como O + ne⁻ = R, pero su localización depende de K_d y la concentración de X, además del potencial del par M/M(Hg). Como K_d es constante, al incrementar la concentración de ligante la onda se mueve a potenciales más negativos. De hecho, la complejación estabiliza la forma oxidada de M (es decir [MX_p]) y eleva la energía libre requerida para su reducción. Entre más estable sea el complejo (es decir K_d más pequeña), mayor será el desplazamiento del potencial del metal libre (E^o_M).

Si se representa gráficamente la función:

$$E = f \left[\log \frac{i_d(t) - i(t)}{i(t)} \right]$$

se obtiene una recta de pendiente 2.303RT/nF y de ordenada al origen igual a

$E^{0}/2$. Esta gráfica permite evaluar la reversibilidad de la reacción electroquímica y calcular el valor de $E^{0}/2$, que es un parámetro importante en la caracterización de las especies electroquímicas.

SISTEMAS IRREVERSIBLES (Sawyer *et al.*, 1979)

Para una reacción electroquímica irreversible, no es válida la ecuación de Nerst y se debe utilizar un modelo que tome en cuenta la velocidad de transferencia de electrones, en este caso la relación intensidad de corriente-potencial toma la forma:

$$E = E_{1/2} + \frac{0.0542}{\alpha n_a} \log \frac{i_d(t) - i(t)}{i(t)}$$

a 25 °C, donde α (con valores entre 0 y 1) es el coeficiente de transferencia de carga, que indica la simetría de la función de energía potencial para el estado de transición y n_a es el número de electrones involucrados en el paso determinante de la reacción de reducción. Para este sistema, el potencial de media onda no representa el potencial estándar, sino que está relacionado con los parámetros cinéticos para el proceso de reducción mediante la siguiente expresión:

$$E_{1/2} = \left[\frac{0.059}{\alpha n_a} \right] \log \left[\frac{1.349 k^0_f t^{1/2}}{D_o^{1/2}} \right]$$

donde k^0_f es la constante de velocidad estándar para la reducción cuando $E=0.0V$ vs ENH y t es el tiempo de goteo. Dado que α es independiente del potencial, al graficar la función

$$E = \left[\log \frac{i_d(t) - i(t)}{i(t)} \right]$$

obtenemos una línea recta de pendiente $0.0542/\alpha n_a$, De donde podemos obtener α .

POLAROGRAFÍA CUANTITATIVA (Bard, 1980)

El análisis polarográfico cuantitativo se basa en la relación lineal entre la corriente límite de difusión y la concentración de las especies electroactivas. En general, las mediciones de concentración más precisas se realizan mediante la construcción de una curva de calibración. En trabajo de rutina se puede obtener una precisión del $\pm 1\%$, sin embargo con extremas precauciones se puede llegar al $\pm 0.1\%$.

El límite de detección que se puede alcanzar mediante polarografía convencional es de $2 \times 10^{-6} M$, y la concentración límite recomendada para análisis cuantitativo es de $6 \times 10^{-6} M$ (Sawyer et al 1979).

POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE IMPULSOS

Esta es una de las técnicas polarográficas desarrolladas para obtener más bajos límites de detección que con polarografía clásica; se puede llegar a alcanzar $1 \times 10^{-7} M$. Consiste en superponer un impulso de potencial, ΔE (de valor constante durante 30 a 80 ms al barrido lento de potencial del mismo tipo que se utiliza en polarografía clásica). La componente estacionaria de la corriente total se filtra y se registra únicamente la variación de la intensidad, Δi , entre dos pulsos consecutivos. La corriente que fluye (i) se mide a un tiempo t_p de la vida de la gota y a un tiempo t_m después de la aplicación del pulso. La diferencia entre estas dos corrientes es el parámetro que se grafica. La magnitud de la señal obtenida depende de la amplitud del pulso.

En esta técnica se obtiene una curva con forma de pico cuando la perturbación (amplitud del impulso) es suficientemente pequeña y el máximo de pico se encuentra cerca de $E_{1/2}$. Si se incrementa el ancho de pico, decrece la resolución, lo cual es indeseable. La anchura media del pico se define como el ancho del pico (mV) al punto donde la corriente es la mitad de su altura máxima. La derivada de un polarograma de corriente directa ó de la onda diferencial de pulso de amplitud pequeña para sistemas reversibles tiene un ancho medio ($W_{1/2}$) de $3.52 RT/nF$, lo que da un valor de $90.4/n$ mV a $25^\circ C$. Para valores mayores de $-\Delta E$ el ancho medio tiende a $-\Delta E$.

Comunmente se utilizan valores de ΔE entre 10 y 100 mV, obteniéndose así

valores de $(\Delta i)_{\max}$ convenientemente grandes y de una resolución adecuada. Por otra parte, el potencial de pico (E_{pico}) está dado por:

$$E_{\text{pico}} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

En polarografía diferencial de impulsos la comparación de los valores del ancho medio teórico y experimental provee un criterio simple para determinar la reversibilidad de un proceso.

Debido a su particular potencial, los métodos electroanalíticos pueden considerarse como complementarios, más que competitivos (Merian, 1991).

ECUACIÓN DE TAFEL (Bard, 1980)

Esta ecuación muestra que la corriente, normalmente está relacionada exponencialmente con el sobrepotencial η . Es decir,

$$i = a'e^{b'\eta}$$

o como la propuso Tafel en 1905,

$$\eta = a + b \log i$$

Si η tiene valores negativos grandes la ecuación toma la forma:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i$$

i_0 se define como la intensidad de la corriente de intercambio; las constantes empíricas de Tafel pueden identificarse como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 = \frac{0.0591}{\alpha n} \log i_0 \quad \text{si } T=25^\circ\text{C}$$

$$b = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} = \frac{-0.0591}{\alpha n} \quad \text{si } T=25^\circ\text{C}$$

La ecuación de Tafel se cumple si la reacción inversa (es decir la anódica cuando se considera la reducción, y viceversa) contribuye con menos del 1% de la corriente o:

$$\frac{e^{(1-\alpha)nF}}{e^{-nF}} = e^{nF} \approx 0.01$$

lo que implica que a 25°C $|\eta| > 0.118/n$ V.

El comportamiento de un sistema electroquímico de acuerdo a la ecuación de Tafel, es un indicador de cinéticas totalmente irreversibles. Los sistemas que se incluyen en esta categoría permiten el flujo de corrientes solo en altos valores de sobrepotencial, donde el proceso faradaico es unidireccional y por lo tanto irreversible.

Si se grafica $\log i$ vs η , se pueden evaluar algunos parámetros cinéticos. En general la Gráfica de Tafel, está formada por una rama anódica con pendiente de $(1-\alpha)nF/2.3RT$ y otra catódica con pendiente de $-nF/2.3RT$. Como se muestra en la FIGURA A111.2, los dos segmentos lineales se extrapolan a una ordenada de $\log i_0$. Las curvas se alejan del comportamiento lineal al aproximarse η a cero, porque la reacción inversa no puede seguir considerándose despreciable. Mediante esta representación el coeficiente de transferencia α y la corriente de intercambio i_0 se pueden obtener fácilmente. Los valores de i_0 pueden relacionarse con las constantes de velocidad de transferencia de carga.

REFERENCIAS

- Abu-Samra, A., Morris, J.S. y Keirtyohann, S.R. (1975) Wet Ashing of Some Biological Samples in a Microwave Oven. *Anal.Chem.*, 47, 1475-1477.
- Ayres, G.H. (1970) Análisis Químico Cuantitativo 2a Edición. Ed. Harla. México.
- Bard, A.J. y Faulkner, L.R. (1980) Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. USA. Chap. 3,5.
- Bard, A.J. Editor (1986) Encyclopædia of Electrochemistry of the Elements. vol.IX part B. Marcel Dekker Inc. USA. chap. IXb-4.
- Barret, P., Davidowski, L.J., Jr., Penaro, K.W. y Copeland, T.R. (1978) Microwave Oven-Based Wet Digestion Technique. *Anal.Chem.*, 50, 1021-1023.
- Bartlett, R.J. y Kimble, J.M. 1976a. Behavior of Chromium in soils. I. Trivalent Forms. *J. Environ. Qual.* 5, 379-383.
- Bloomfield, C. y Pruden, G. (1980) Behaviour of Cr (VI) in Soil Under Aerobic and Anaerobic Conditions. *Environ. Pollut. Ser. A.* 23, 103-114.
- Carrondo, M.J.T., Perry, R. y Lester, J.N. (1979) *Anal.Chim.Acta.*, 106, 309.
- Carrondo, M.J.T., Reboredo, F., Ganho, R.M.B. y Oliveira, J.F.S. (1984) Analysis of Sediments for Heavy Metals by a Rapid Electrothermal Atomic-Absorption Procedure. *Talanta*, 31, 561-564.
- Chalmers, R.A., Pie de página del Editor en Florence, T.M. (1982) *Talanta*, 29, 345.
- Cotton, F.A. y Wilkinson, G. (1986) Química Inorgánica Básica. Ed. Limusa. México D.F. Cap.3.
- Cranston, R.E. y Murray, J.W. (1978) *Anal.Chim.Acta* 99, 275.
- Cresser, M.S. y Hargitt, R. (1976) The Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) by Total Anion Exchange and Atomic Absorption Spectrometry. *Anal.Chim.Acta*, 81, 196-198.
- Fleck, G.M. (1967) Equilibrios en Disolución. Ed. Alhambra, Madrid.
- Flores-Vélez, L.M. (1987) Compuestos de Cr(III) con una Amina Secundaria Tetradentada. Tesis Facultad de Química, UNAM.
- Fuhrhop, J.H., Kadish, K.M. y Davis, D.G. (1973) The Redox Behavior of Metallo Octaethylporphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, 95, 16, 5140-47.
- Freund, H., Atamian, S. y Fischer J.E. (1979) Chromium Deficiency During Total Parenteral Nutrition. *JAMA*. 241, 496-498.
- González-González, M.L. (1990) Estudio del Residuo Estabilizado de

Cromatos de México, S.A. Para su Posible Uso en la Fabricación de Ladrillos.
Tesis Facultad de Química, UNAM.

Gorsuch, T.T. (1970) The Destruction of Organic Matter. Pergamon Press: Oxford.

Grove, J.H. y Ellis, B.G. (1980) Extractable Chromium as Related to Soil pH and Applied Chromium. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 14, 238-242.

Gupta, B.K., Jain, D.S. y Gaur, J.N. (1975) Electrochemical Behaviour of Dichromate Ions in Various Base Electrolytes at Dropping Mercury Electrode. *J. Indian Chem. Soc.* 52, 394.

Gutiérrez, M.E., Castillo, S., Aguilera, R.E. (1989) Chromate Contamination North of Mexico City: Proposal for Solution. *UNEP Industry and Environment* 12, 1, 51-56.

Heyrovsky, M. (1964) Polarographische Studie des Dreiwertigen Chroms in Alkalischer Lösung. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29, 1344.

Hiraide, M. et al (1976) *Anal. Chim. Acta* 81, 185.

Huheey, J.E. (1981) Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad. Editorial Haria. México D.F.

Isosaki A., Kumagai, K. y Utsumi, S. (1983) An Atomic Spectrometric Method for the Individual Determination of Cr (III) and Cr (VI) by Atomization of Chromium from a Chelating Resin in a Graphite Tube. *Analytica Chimica Acta*, 153, 15-22.

James, B.J. y Bartlett, R.J. (1983b) Behavior of Chromium in Soils VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. *J. Environ. Qual.* 12, 177-181.

Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1984) Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Inc. Florida, USA. Chap. 11.

Kreysig, E. (1983) Introducción a la Estadística Matemática. Ed. Limusa, México. Cap. 13.

Lamothe, P.J., Fries, T.L. y Consul, J.J. (1966) Evaluation of a Microwave Oven System for the Dissolution of Geologic Samples. *Anal. Chem.*, 38, 1881-1886.

Lester, J.N., Ph.D. Editor (1987) Heavy Metals in Waste Water and Sludge Treatment Processes Vol I. Sources, Analysis and Legislation. CRC Press, Inc. Florida, USA. Chap. 1, 4, 5, 6.

Lingane, J.J. y Kolthoff, M. (1940) Polarographic Study of the Reduction of Chromate Ion at the Dropping Mercury Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 852.

Long, G.L. y Winefordner, J.D. (1983) Limit of Detection. *Analytical Chem.* 55, 712A-724A.

Martin, T.D. y Riley, J.K. (1982) *Atom. Spect.* 3, 174.

May, K. y Stoepler, M. (1984) Pretreatment Studies with Biological and

Environmental Materials IV. Complete Wet Digestion in Partly and Completely Closed Vessels for Subsequent Trace and Ultratrace Mercury Determination. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 317, 248.

Merian, E. Editor (1991) Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Federal Republic of Germany. Chap. II.7

Mertz, W. (1969) Chromium Occurrence and Function in Biological Systems. *Physiol. Rev.*, 49, 163-239.

Miller, I. y Freund, J.E. (1967) Probabilidad y Estadística para Ingenieros. Ed. Reverté Mexicana, México. Cap. 8, 9, 12.

Naranjit, D., Thomassen, T. y Van Loon, J.C. (1979) *Anal. Chim. Acta.* 110, 307.

National Academy of Sciences (1977) National Academy of Sciences, Drinking Water and Health, Vol. 1. Washington D.C.

National Academy of Sciences (1980) National Academy of Sciences, Drinking Water and Health, Vol. 3. Washington D.C.

Oblols, J., Devessa, R., Garcia-Berro, J., y Serra, J. Speciation of Chromium in Waters by Coprecipitation-AAS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 30, 197-207.

Ottabong, E. (1989) Chemistry of Cr in Some Swedish Soils. *Acta Agric. Scand.* 39, 119-129.

Papp, C.S.E. y Fischer, L.B. (1987) Application of Microwave Digestion to Analysis of Pcat. *Analyst*, 112, 337-338.

Page, A.L., Miller, R.H. y Keeney, D.R. (1987) Methods of Soil Analysis no. 9 part 2. 2nd. Ed. American Society of Agronomy Inc. Wisconsin USA. pp. 7-8.

Parker, S.P., Ed. (1984) Dictionary of Scientific and Technical Terms. 3rd Ed. McGraw Hill. New York, USA.

Perkin-Elmer (1982) Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. Connecticut, USA. p. 4.1, 9.2-9.5.

Ortiz-Villanueva, B. y Ortiz-Solorio, C.A. (1988) Edafología. 7a edición. Universidad Autónoma de Chapingo, México. Cap. 1.

Ringboom, A. (1979) Formación de Complejos en Química Analítica. Ed. Alhambra, España. Apéndice.

Saar, R.A. y Weber, J.H. (1982) Fulvic Acid: Modifier of Metal-ion Chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 9, 510A-517A.

Sawyer, D.T. y Roberts J.L. (1979) Experimental Electrochemistry for Chemists. Wiley, USA. Chap. 7.

Schroeder, D.C. y Lee, G.F. (1975) Potential Transformations of Chromium in Natural Waters. *Water Air Soil Pollut.*, 4, 355.

Skogerboe, R.K. y Wilson, S.A. (1981) Reduction of Ionic Species by Fulvic Acid. *Analytical Chemistry*, 53,2,228-232.

Slavin, W. (1981) Determination of Chromium in the Environment and in the Work place. *Atomic Spectroscopy*, 2,1,8-12.

Snodgrass, W.J., Nriagu, J.O., Ed. (1980) Distribution and Behaviour of Nickel in the Aquatic Environment. John Wiley & Sons, New York, USA. Chap.2.

Sposito, G. (1983) The Chemical Forms of Trace Metals in Soils. *Applied Environmental Geochemistry*. pp.123-170.

Sposito, G. (1989) The Chemistry of Soils. Oxford University Press. USA. Chap. 1,3.

Stevenson, F.J. (1981) Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley & Sons. New York, USA. Chap. 13,14.

Taylor, S.R. (1964) Trace Element Abundances and the Chondritic Earth Model. *Geochim.Cosmochim.Acta* 28, 1969.

Tobe, M.L. (1977) Inorganic Reaction Mechanisms. Nelson. Great Britain. Chap. 9.

Tondeur, J.A., Dombret, A. y Gierst, L. (1962) *J.Electroanal. Chem.* 3, 225.

United States Environmental Protection Agency (1983) National Revised Primary Drinking Water Regulations. Advance Notice of Proposed Rulemaking. Fed. Regl., 48, 45502.

Wageningen Agricultural University, Dept. of Soils and Fertilizers. (1989) Analysis of Saline and Sodic Soils. Wageningen Agricultural University. The Netherlands. pp.49.

Willems, G.J., Blaton N.M., Peeters, O.M. y De Ranter, C.J. (1977) The interaction of Cr (VI), Cr (III) and Cr (II) with Diphenylcarbazine, Diphenylcarbazono and Diphenylcarbadiazono. *Anal.Chim.Acta*. 88, 345-352.

Wilson, S.A. y Weber, J.H. (1979) *Chem.Geol.*, 26, 345-351.

Zhang, H.F. et al (1983) *Anal.Chim.Acta* 149, 385.