



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
Instituto de Investigaciones Metalúrgicas  
Departamento de Metalurgia Extractiva



Estudio de los mecanismos de precipitación de especies de  
Cu, Ni y Pb en efluentes contaminados para su eliminación  
por sedimentación

Tesis

Que para obtener el grado de  
Doctora en Ciencias en  
Metalurgia y Ciencias de los Materiales

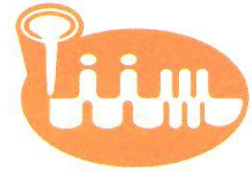
Presenta:

Eunice Espinoza Estrada

Asesor:

Dr. Ramiro Escudero García

Morelia, Michoacán, Mayo del 2012



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS

Of. Núm. IIM-ST-027-2012.

Morelia, Mich., Mayo 18 del 2012.

**C. M. en C. EUNICE ESPINOZA ESTRADA  
P R E S E N T E**

La dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, hace de su conocimiento que le ha sido aprobada la tesis titulada:

***“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE PRECIPITACION DE ESPECIES DE Cu, Ni Y Pb  
EN EFLUENTES CONTAMINADOS PARA SU ELIMINACION POR SEDIMENTACION”***

A fin de obtener el Grado Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Por tal razón se le autoriza a usted la ***Impresión Definitiva*** de la misma, en base al oficio recibido de la mesa sinodal para realizar su examen.

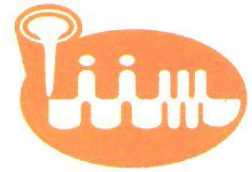
Sin otro particular por el momento, me es grato saludarle muy cordialmente.

Atentamente

DR. CARLOS ALBERTO LEON PATIÑO  
DIRECTOR  
INST. DE INVEST. METALÚRGICAS

U. M. S. N. H.  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS

JLR/letg'



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS

Of. Núm. IIM-ST-025-2011.

Morelia, Mich., Agosto 25 del 2011.

**M.C. EUNICE ESPINOZA ESTRADA  
P R E S E N T E**

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada *“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE PRECIPITACION DE ESPECIES DE Cu, Ni Y Pb EN EFLUENTES CONTAMINADOS PARA SU ELIMINACION POR SEDIMENTACION”*, le ha sido asignado la siguiente mesa sinodal:

9900237-0	DR. RAMIRO ESCUDERO GARCIA	(Presidente)
7600546-1	DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA	(Vocal)
9700394-8	DR. ALBERTO RUIZ MARINES	(Vocal)
0400318-7	DR. RICARDO MORALES ESTRELLA	(Vocal)
7700254-7	DR. GERARDO BARRERA CARDIEL	(Vocal)
7700302-0	DRA. SANDRA L. BRIBIESCA VAZQUEZ	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirvan prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

  
**DR. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO  
DIRECTOR  
INST. DE INVEST. METALURGICAS**



## **Agradecimientos**

A ti Jehová Dios, por todos los beneficios, los aprendizajes, los valiosos seres humanos y los bellos momentos que encontré durante todo el proceso de investigación de esta tesis. Gracias Jehová por permitirme a la vez de crecer como profesionalista, transformarme como ser humano y concluir esta tesis siendo una mujer transformada y diferente a la que inicio este proyecto; ahora puedo decir con orgullo que mi nombre es Eunice, y que yo soy una mujer valiente, fuerte, arriesgada, alegre y sociable, y si lo soy; Gracias Jehová por todas las bendiciones, porque ¡Estoy Viva! y ¡Soy Feliz!

Agradezco y reconozco a mis padres Yolanda Estrada Ruíz y Crescencio Espinosa Calderón por el amor, el apoyo y la paciencia que me han brindado para haber culminado este trabajo que es fruto del esfuerzo de ellos también. Soy bendecida por tenerlos como padres, los amo.

En especial agradezco al Dr. Ramiro Escudero García, mi asesor, por toda la paciencia, la dedicación, el apoyo y la confianza que me brindó para la realización de este trabajo de tesis, así como su amistad y genuina empatía conmigo. Fue para mí un honor haber colaborado con un investigador al que admiro mucho, y que además es un gran ser humano.

Agradezco infinitamente al Dr. Francisco J. Tavera Miranda, por todo el conocimiento que me transfirió y que fue de fundamental importancia para mi trabajo de tesis, contar con su asesoría es un orgullo muy grande para mí.

Gracias a mis profesores y sinodales: Dr. Ricardo Morales Estrella, Dr. Alberto Ruíz Marines, Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García, Dra. Sandra Leticia Bribiesca Vázquez, Dr. Gerardo Barrera Cardiel y Dra. Rosalba Fuentes Ramírez, por el apoyo que me brindaron y por haber invertido su valioso tiempo en la minuciosa revisión de este trabajo, tanto sus consejos para la redacción del trabajo escrito, así como el apoyo moral que recibí, me hicieron crecer profesionalmente. Les agradezco infinitamente el profesionalismo con el que me trataron en los seminarios, ya que ello me llevó a superarme e instruirme en los ámbitos no científicos en los que no tenía éxito.

Agradezco también a la M. C. Ma. Remedios Cisneros M. por el apoyo brindado para los análisis de laboratorio, así como por la instrucción que me brindo en el área de preparación de muestras.

Agradezco con mucho cariño a mi compañero e incondicional amigo Hugo Jhonathan

Marín García por haber sido mi ayudante de experimentos, mi maestro en el área de laboratorio químico, y mi acompañante durante largas horas de trabajo en el laboratorio.

Y aunque parezca descabellado, agradezco a mis chiquillines Bicho y Gypsy por haber sido mis compañeros en largas horas de desvelos y en las noches frías, mientras yo escribía todo lo relacionado a mi proyecto de investigación y a mi trabajo de tesis.

## Contenido

Agradecimientos.....	1
Índice de Figuras .....	7
Índice de Tablas.....	12
Resumen.....	14
Objetivos.....	18
Justificación.....	19
Alcances.....	20
Capítulo I. Introducción.....	21
1.1. El agua: Impacto social.....	21
1.2. La Importancia del agua en la vida humana. ....	22
1.3. Quiénes y cómo contaminan el agua.....	23
1.4. El agua contaminada con metales pesados, su efecto en la salud humana. ....	24
1.5. Los metales pesados.....	26
1.6. Ventajas del procedimiento propuesto para la precipitación de especies de Cobre, Níquel y Plomo en un efluente contaminado. ....	28
Capítulo II. Marco de Referencia .....	31
2. Introducción.....	31
2.1. Normatividad de los límites máximos de metales pesados permitidos.....	31
2.2. Procesos tradicionales de tratamientos de aguas contaminadas.....	32
2.3. Procesos alternativos de tratamientos de aguas contaminadas. ....	35
2.4. Formación de sólidos a partir de especies iónicas. ....	37
2.5. pH.....	38
2.6. Potencial zeta.....	39
2.7. Fuerza iónica.....	41
2.8. Espectrometría de Absorción atómica. ....	42
2.9. Actividad.....	44
2.10. Coeficiente de actividad.....	45
2.11. Difracción de rayos X. ....	46
2.12. Potencial electroquímico.....	49
2.13. Diagramas de Pourbaix Eh-pH. ....	50

2.14.	Conductancia.....	58
2.15.	Conductividad.....	58
2.16.	Potencial de Oxido-Reducción (ORP).....	60
2.17.	Selectividad.....	61
Capítulo III. Desarrollo Experimental.....		64
3.	Introducción.....	64
3.1.	Materiales y reactivos.....	65
3.2.	Preparación de las soluciones de los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O.....	66
3.3.	Caracterización de especies sólidas de cobre, níquel y plomo de los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de microscopia electrónica de barrido.....	67
3.4.	Caracterización de especies sólidas de cobre, níquel y plomo de los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de difracción de rayos X.....	68
3.5.	Cuantificación de iones metálicos en los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de absorción atómica.....	69
3.6.	Potencial zeta ( $\delta$ ) de los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O.....	71
3.7.	Fuerza iónica para los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O.....	72
3.8.	Coefficiente de actividad para los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O.....	73
3.9.	Actividad (química) para los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O.....	73
3.10.	Conductancia (G), conductividad ( $\sigma$ ) y ORP (potencial oxido-reducción) del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	73
3.11.	Cálculos termodinámicos y construcción de los diagramas de Pourbaix de los sistemas Cu-S-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-C-H <sub>2</sub> O.....	75
3.12.	Preparación de las soluciones del sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O.....	76
3.13.	Caracterización de especies sólidas de cobre, níquel y plomo del sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de difracción de rayos X.....	77
3.14.	Cuantificación de iones metálicos Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> y Pb <sup>2+</sup> en el sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de absorción atómica.....	78
Capítulo IV. Resultados y Discusión.....		79
4.	Introducción.....	79

4.1.	Apreciación visual de precipitados de los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O. ....	79
4.1.1.	Sistema Cu-H <sub>2</sub> O. ....	79
4.1.2.	Sistema Ni-H <sub>2</sub> O. ....	79
4.1.3.	Sistema Pb-H <sub>2</sub> O. ....	80
4.2.	Identificación cualitativa de las especies precipitadas. ....	80
4.2.1.	Sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O. ....	80
4.2.2.	Sistema Ni-H <sub>2</sub> O. ....	83
4.2.3.	Sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O. ....	85
4.3.	Cuantificación de iones metálicos en los medios. ....	88
4.3.1.	Cuantificación de especies de Cobre en solución. ....	88
4.3.2.	Cuantificación de especies de Níquel en solución. ....	90
4.3.3.	Cuantificación de las especies de Plomo en solución. ....	91
4.4.	Potencial zeta ( $\delta$ ) de los sistemas Metal-Agua. ....	92
4.4.1.	Potencial zeta de los precipitados de Cobre. ....	92
4.4.2.	Potencial zeta de los precipitados de Níquel. ....	94
4.4.3.	Potencial zeta de los precipitados de Plomo. ....	95
4.5.	Análisis termodinámico de los sistemas de reacción propuestos. ....	96
4.5.1.	Análisis termodinámico del sistema de reacción Cu-S-H <sub>2</sub> O. ....	96
4.5.2.	Análisis termodinámico del sistema de reacción Ni-H <sub>2</sub> O. ....	101
4.5.3.	Análisis termodinámico del sistema de reacción Pb-C-H <sub>2</sub> O. ....	104
4.6.	Medición de Conductancia, Conductividad, ORP (Potencial oxido-reducción) y pH del sistema Cu-S -H <sub>2</sub> O. ....	108
4.7.	Caracterización de especies sólidas de un sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de difracción de rayos X. ....	110
Capítulo V.	Procedimiento propuesto para la precipitación de especies de Cobre, Plomo y Níquel en un efluente contaminado. ....	112
Capítulo VI.	Conclusiones y Recomendaciones. ....	120
6.1.	Conclusiones. ....	120
6.2.	Aportaciones del trabajo. ....	122
6.3.	Trabajo futuro. ....	123
Referencias	.....	124



Anexo A. Descripción de agua .....	A1
Anexo B. Contaminantes del agua. ....	B1
Anexo C. Enfermedades que originan los metales pesados en la salud humana.....	C1
Anexo D. Datos informativos del marco de referencia. ....	D1
Anexo E. Fotomicrografías y microanálisis del sistema Cu-H <sub>2</sub> O por la técnica de MEB. ....	E1
Anexo F. Fotomicrografías y microanálisis del sistema Ni-H <sub>2</sub> O por la técnica de MEB. ....	F1
Anexo G. Fotomicrografías y microanálisis del sistema Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de MEB.....	G1
Anexo H. Difractogramas de rayos X para el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O. ....	H1
Anexo I. Difractogramas de rayos X para el sistema Ni-H <sub>2</sub> O.....	I1
Anexo J. Difractogramas de rayos X para el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O. ....	J1
Anexo K. Cálculos termodinámicos de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O. ....	K1
Anexo L. Cálculos termodinámicos de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad del sistema Ni-H <sub>2</sub> O.....	L1
Anexo M. Cálculos termodinámicos de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad del sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O. ....	M1
Anexo N. Valores de pH de equilibrio de cambio de fase del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	N1
Anexo Ñ. Valores de pH de equilibrio de cambio de fase del sistema Ni-H <sub>2</sub> O. ....	Ñ1
Anexo O. Valores de pH de equilibrio de cambio de fase del sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O.....	O1
Anexo P. Valores de conductancia y conductividad del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	P1
Anexo Q. Difractogramas de rayos X para el sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O. ....	Q1
Anexo R. Difractogramas de rayos X de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O. ....	R1

## Índice de Figuras

Figura 1. 1. Desglose de la distribución de las Reservas Mundiales de Agua Dulce.	22
Figura 2.1. . Planta municipal de tratamiento de agua. Las etapas generales de este proceso son filtración (eliminación de turbiedad), sedimentación, aireación y desinfección.....	33
Figura 2. 2. La doble capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.....	40
Figura 2. 3. Espectrometría de absorción atómica. (a) Esquema del aparato. (b) Gráfico que ilustra el principio de la absorción atómica.....	43
Figura 2. 4. Difracción de rayos X.....	48
Figura 2. 5. Campos de estabilidad del agua a 25°C expresados en un diagrama Eh-pH.....	52
Figura 2. 6. Esquema del Diagrama de Pourbaix para un metal M, agua y oxígeno.....	55
Figura 3. 1. Diagrama de flujo del procedimiento de la preparación, caracterización y análisis de las muestras de los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O Y Pb-H <sub>2</sub> O.....	64
Figura 3. 2. Diagrama de flujo del procedimiento de la preparación, caracterización y análisis de las muestras del sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O.....	65
Figura 3. 3. Muestras preparadas del sistema Cu-H <sub>2</sub> O.....	66
Figura 3. 4. Microscopio electrónico de barrido.....	67
Figura 3. 5. Difractómetro de rayos X.....	68
Figura 3. 6. Equipo de espectrometría de absorción atómica (EAA). Perkin Elmer 3100.....	70
Figura 3. 7. Equipo de potencial zeta.....	71
Figura 3. 8. Diagrama de las conexiones de la celda de conductividad, medidores de pH, ORP y conductancia.....	74
Figura 3. 9. Celda de conductividad, medidores de pH, ORP y conductancia.....	75
Figura 4. 1. Identificación por DRX de los precipitados de la especie hidroxisulfato de cobre hidratado (Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O) en el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 6.5.....	81
Figura 4. 2. Identificación por DRX de la especie hidróxido cúprico (Cu(OH) <sub>2</sub> ) en el	

sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 9.5.....	81
Figura 4. 3. Identificación por DRX de la especie óxido cúprico (CuO) en el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 10.5.....	82
Figura 4. 4. Identificación por DRX de la especie hidróxido nitroso (Ni(OH) <sub>2</sub> ) en el sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	83
Figura 4. 5. Identificación por DRX de la especie hidróxido nitroso (Ni(OH) <sub>2</sub> ) en el sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	84
Figura 4. 6. Identificación por DRX de las especies sulfato de plomo (PbSO <sub>4</sub> ) y nitrato de plomo hidratado (Pb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)) en el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 3.....	85
Figura 4. 7. Identificación por DRX de la especie hidrocerusita: hidroxicarbonato plumboso Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> e hidroxí anhídrido carbonico plumboso Pb <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> en el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 7.....	86
Figura 4. 8. Identificación por DRX de la especie hidrocerusita: hidroxicarbonato plumboso Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> e hidroxí anhídrido carbonico plumboso Pb <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> en el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	86
Figura 4. 9. Identificación por DRX de la especie hidrocerusita: hidroxicarbonato plumboso Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> e hidroxí anhídrido carbonico plumboso Pb <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> en el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	87
Figura 4. 10. Gráfica de los valores de concentración de Cu <sup>2+</sup> contra pH.....	88
Figura 4. 11. Espectro obtenido por la técnica UV-Visible del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 6.....	89
Figura 4. 12. Gráfica de los valores de concentración de Ni <sup>2+</sup> contra pH.....	90
Figura 4. 13. Espectro obtenido por la técnica UV-Visible del sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 6	91
Figura 4. 14. Gráfica de los valores de concentración de Pb <sup>2+</sup> contra pH.....	92
Figura 4. 15. Gráfica de potencial zeta del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	93
Figura 4. 16. Gráfica de potencial zeta del sistema Ni-H <sub>2</sub> O.....	94
Figura 4. 17. Gráfica de potencial zeta del sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O.....	95
Figura 4. 18. Valores calculados de fuerza iónica (I) del ión cobre (Cu <sup>2+</sup> ) y de la solución Cu-S-H <sub>2</sub> O contra pH del medio.....	97
Figura 4. 19. Variaciones en la [Cu <sup>2+</sup> ] y la aCu <sup>2+</sup> con el pH del medio para el sistema	

Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	98
Figura 4. 20. Líneas de transformación de las reacciones (4.2), (4.3) y (4.4) en el diagrama de equilibrio Eh vs pH para el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	100
Figura 4. 21. Fuerza Iónica calculada para el sistema Ni-H <sub>2</sub> O en el rango de pH de 3 a 13.....	101
Figura 4. 22. Cambios en la actividad calculada del Ni <sup>2+</sup> con el pH del medio para el sistema Ni-H <sub>2</sub> O.....	102
Figura 4. 23. Línea de transformación de la reacción (4.10) en el diagrama Eh-pH para el sistema Ni-H <sub>2</sub> O.....	103
Figura 4. 24. Diagrama de equilibrio Eh-pH del sistema Pb-H <sub>2</sub> O en presencia de CO <sub>2</sub>	105
Figura 4. 25. Variación de los valores de fuerza iónica (I), de los iones de plomo y de la solución Pb-C-H <sub>2</sub> O, con el pH.....	105
Figura 4. 26. Cambios en la actividad calculada del Pb <sup>2+</sup> con el pH del medio para el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O.....	106
Figura 4. 27. Líneas de transformación de las reacciones (4.13) y (4.15) en un diagrama Eh-pH para el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O.....	107
Figura 4. 28. Gráfica de los valores de conductancia y ORP del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O....	109
Figura 4. 29. Gráfica de los valores de conductancia y conductividad del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	109
Figura 4. 30. Identificación por DRX de la especie sulfato de plomo PbSO <sub>4</sub> en el sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 2.....	110
Figura 4. 31. Identificación por DRX de la especie glaukosphaerita (Cu, Ni) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> en el sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	111
Figura 5. 1. Líneas de transformación de los sistemas Cu-S-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-C-H <sub>2</sub> O.....	113
Figura 5. 2. Difractograma de los precipitados a pH 2 y 3 para el efluente contaminado con Cu, Pb y Ni.....	114
Figura 5. 3. Difractograma con la evidencia de la precipitación de especies de cobre e inicio de precipitación de especies de níquel.....	114
Figura 5. 4. Resultados del análisis por DRX los sólidos precipitados a pH 11.....	115
Figura 5. 5. Gráfica de la precipitación selectiva o por etapas de los metales Cu, Ni y	

Pb al variar el pH de la solución contaminada.....	116
Figura E. 1. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Cu-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	E1
Figura E. 2. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Cu-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	E2
Figura F. 1. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	F1
Figura F. 2. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	F2
Figura G. 1. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Pb-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	G1
Figura G. 2. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra del sistema Pb- H <sub>2</sub> O a pH 11.....	G2
Figura H. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 6.....	H1
Figura H. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 6.5.....	H2
Figura H. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 7.....	H3
Figura H. 4. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 7.5.....	H4
Figura H. 5. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 8.....	H5
Figura H. 6. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 8.5.....	H6
Figura H. 7. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	H7
Figura H. 8. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 9.5.....	H8
Figura H. 9. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 10.....	H9
Figura H. 10. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 10.5..	H10
Figura H. 11. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 11....	H11
Figura H. 12. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a pH 13....	H12
Figura I. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	I1
Figura I. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	I2
Figura I. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Ni-H <sub>2</sub> O a pH 13.....	I3
Figura J. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 3.....	J1
Figura J. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 7.....	J2
Figura J. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 9.....	J3

---

Figura J. 4. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	J4
Figura Q. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 2.....	Q1
Figura Q. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	Q2
Figura Q. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 12.5.....	Q3
Figura R. 1. Difracción de Rayos X de de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 2.....	R1
Figura R. 2. Difracción de Rayos X de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 7.5.....	R2
Figura R. 3. Difracción de Rayos X de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O a pH 11.....	R3

## Índice de Tablas

Tabla I.1. Los metales pesados más importantes, sus densidades, abundancia y su categoría como esenciales y/o contaminantes.....	29
Tabla IV. 1. Resumen de resultados experimentales de coexistencia de fases cristalina y acuosa de los sistemas Cu-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O y Pb-H <sub>2</sub> O para un rango de pH de 3 a 13.....	80
Tabla IV. 2. Compuestos identificados por DRX de las especies precipitadas en el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	82
Tabla IV. 3. Resultados de identificación del Ni(OH) <sub>2</sub> mediante DRX .....	84
Tabla IV. 4. Resultados de DRX de las especies de plomo identificadas.....	87
Tabla IV. 5. Resultados del análisis por absorción atómica del Cu en el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.....	89
Tabla IV. 6. Resultados del análisis por absorción atómica del Ni en el sistema Ni-H <sub>2</sub> O a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.....	90
Tabla IV. 7. Resultados del análisis por absorción atómica del Pb en el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.....	92
Tabla IV. 8. Resultados de los cálculos de fuerza iónica, coeficiente de actividad y actividad para el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O a diferentes valores de pH del medio.....	98
Tabla IV. 9. Valores de energía libre de reacción y constante de equilibrio para las reacciones propuestas en el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	99
Tabla IV. 10. Valores calculados de actividad, coeficiente de actividad y fuerza iónica para el sistema Ni-H <sub>2</sub> O a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.....	102
Tabla IV. 11. Valores de energía libre de reacción y constante de equilibrio para la reacción propuesta en el sistema Ni-H <sub>2</sub> O.....	103
Tabla IV. 12. Resultados de los cálculos de fuerza iónica, coeficiente de actividad y actividad para el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.....	106
Tabla IV. 13. Valores de energía libre de reacción y constante de equilibrio para la reacción propuesta en el sistema Pb-C-H <sub>2</sub> O.....	107
Tabla IV. 14. Resultados de la caracterización de especies precipitadas del sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O por la técnica de difracción de rayos X.....	111

Tabla V. 1. Especies identificadas por DRX y precipitadas selectivamente del sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O.....	115
Tabla V. 2. Resultados del análisis químico cuantitativo por espectrofotometría de absorción atómica del sistema Cu-Ni-Pb-H <sub>2</sub> O al variar el pH del medio.	115
Tabla C. 1. Enfermedades ocasionadas por algunos metales.....	C4
Tabla D. 1. Valores máximos recomendados por la OMS y valores máximos permitidos en 10 países de América.....	D1
Tabla D. 2. Valores de los límites máximos permitidos de metales pesados por la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.....	D2
Tabla D. 3. Límites máximos permisibles de contaminantes en los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal, permitidos por la norma oficial mexicana NOM- PA-CCA-031/93.....	D3
Tabla D. 4. Clasificación de los procesos de tratamiento de aguas residuales en físicos, químicos y biológicos (Lombardero J. L., 2009).....	D4
Tabla D. 5. Conductividad de diferentes tipos de agua.....	D4
Tabla D. 6. Datos de los metales que se analizaran en este trabajo.....	D5



## Resumen

Para solucionar el problema de la contaminación de efluentes, se han desarrollado una gran variedad de procesos que se encargan de dejar el agua incolora, inodora y desinfectada. Los sólidos suspendidos, los compuestos orgánicos biodegradables y los organismos patógenos son eliminados en la mayoría de las plantas de tratamientos de aguas residuales<sup>1</sup>, sin embargo estos procesos no extraen los metales pesados que se encuentran en solución.

En el caso de los metales que se encuentran en estado sólido, estos son extraídos mediante tratamientos primario (de sedimentación, flotación)<sup>2</sup> o secundario (ej. fango activado)<sup>3</sup> evitando problemas graves de salud gastrointestinales, malformaciones, cardiovasculares, entre otros, debido a la ingesta de agua por parte de la población.

Se han propuesto diversas técnicas para tratar y limpiar efluentes contaminados con iones de metales pesados como son: el Lagunaje, lecho hidropónico, la dendrodepuración, Plantas acuáticas<sup>4</sup>, Champiñones<sup>5</sup>, Plumas de pollo<sup>6</sup>, Biorremediación, Nanoestructuras<sup>7</sup> y la Precipitación Química<sup>8</sup>, entre otros. En su mayoría estos procedimientos observan una cierta limitación en su eficiencia debido al desconocimiento de los procesos físico-químicos.

Los sistemas de flotación diseñados originalmente para el beneficio de minerales son una alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados con especies iónicas o coloides. Trabajos previos<sup>9</sup> reportan que en cierto rango de pH cristalizan ciertas fases acuosas y pueden ser separadas por flotación<sup>10,11</sup>. Este hecho plantea la posibilidad de promover la precipitación de especies en solución y mediante sedimentación complementar la limpieza del efluente contaminado.

---

<sup>1</sup> *cf.*, (Crites & Tchbanoglous, 2004, pág. 21)

<sup>2</sup> *cf.*, (Metcalf & Eddy, Inc., 1994, pág. 3)

<sup>3</sup> En el tratamiento primario se eliminan los sólidos sedimentables y flotantes; y en el tratamiento secundario son procesos biológicos y químicos que eliminan la materia orgánica.

<sup>4</sup> *cf.*, (Celis Hidalgo, Junod Montano, & Sandoval Estrada, 2005)

<sup>5</sup> *cf.*, (Alba Elías, Vergara González, Ordieres, Martínez de Pistón, González Marcos, & Ortiz Marcos)

<sup>6</sup> *cf.*, (López Martínez, Cuapio Ortiz, Cárdenas Puebla, Balcazar, Jáuregui, & Bonilla Petriciolet, 2007)

<sup>7</sup> *cf.*, (New Wastewater Treatment System Removes Heavy Metals, 2007)

<sup>8</sup> *cf.*, (Soto, Miranda, Sosa, & Loredo, 2006)

<sup>9</sup> Como es el caso de algunas tesis de maestría y doctorado

<sup>10</sup> *cf.*, (Reyes Pérez, 2005)

<sup>11</sup> *cf.*, (Ramírez, Escudero García, Tavera Miranda, & Ruíz, 2006)

Este trabajo de investigación estudia los mecanismos de precipitación de especies cobre, plomo y níquel en solución que contaminan un efluente, para proponer un procedimiento eficiente de tratamiento de aguas contaminadas con iones de metales pesados. Se determinaron experimentalmente los rangos de pH donde las especies plomo, cobre y níquel coexisten en fases líquida y sólida, para los sistemas metal-agua.

De los resultados experimentales se llevó a cabo el análisis termodinámico de los sistemas: Cu – H<sub>2</sub>O, Ni - H<sub>2</sub>O y Pb – H<sub>2</sub>O. Se calcularon los valores de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad, potencial electroquímico, así como los resultados de concentración de las especies en solución al variar el pH del mismo sistema, haciendo énfasis en el significado físico de los valores calculados en situaciones prácticas y proponiendo las correspondientes reacciones de transformación para cada sistema metal-agua. Se comparan los resultados experimentales con los predichos por la termodinámica al ubicarlos en el correspondiente diagrama de equilibrio.

Finalmente, se propone un procedimiento para el tratamiento de un efluente contaminado con los metales pesados cobre, níquel y plomo que involucra primeramente la sedimentación de precipitados metálicos, seguido incluso, si es económicamente justificado, de la flotación de las especies que continúen en solución.

La aplicación de este procedimiento a un efluente contaminado con sales de cobre, níquel y plomo, muestra que es una alternativa efectiva de limpieza o separación selectiva de metales contaminantes dejando limpia el agua en un 100%.

## Summary

In order to solve the problem of waste water contaminated by heavy metals, several methods have been developed. The suspended solids, biodegradable and inorganic compounds, and pathogenic organisms, are eliminated in most of the waste water treatment plants; nevertheless, these processes do not remove the heavy metals in solution. In the case of heavy metals in solid state in the effluent, they are removed through primary treatments (sedimentation, flotation) or secondary procedures (activated sludge, filters), in such a way that serious health problems (gastrointestinal, malformations, cardiovascular, among others) are avoided, due to the contaminated water intake by the population.

There have been proposed several methods for cleaning polluted water by heavy metals like using microorganisms, plants, bird feathers, activated minerals, chemical precipitation, among others. The most of the above mentioned procedures a certain limit in efficiency is observed due to the lack of knowledge of the physic chemical phenomena taking place, beside the fact that the pollution problem is partially solved since it is transported to another scenario.

The flotation systems originally designed to concentrate minerals are an attractive alternative for waste water treatment contaminated with heavy metals (ionic or colloids); on the other hand, the proper understanding of the speciation diagrams can lead to the possibility to establish a certain route to clean waste water by applying a sedimentation-flotation procedure. The main objective of this work is to establish the cristalization mechanisms of copper, nickel, and lead species present in a contaminated effluent, in such a way that an efficient methodology for cleaning waste water polluted by the above mentioned metals is proposed.

Experimentally the pH values under which the different copper, lead, and nickel species are stable were determined (for the three metal-water systems), and compared with the thermodynamic predictions based on the calculated values of ionic strength, activity, activity coefficient, and electrochemical potential.

Once the precipitated species for the three different metal-water systems (pH range from 2 to 13) were identified, the corresponding reactions were designed and their respective transformation lines within an equilibrium diagram were positioned. Both the experimental data and those predicted by thermodynamics were compared.

---

Finally a procedure for cleaning waste water contaminated by lead, copper, and nickel salts were applied through a selective separation of every metal, getting water completely free of these heavy metals.

## Objetivos

### OBJETIVO GENERAL

- Establecer el o los mecanismos de precipitación de especies de cobre, níquel y plomo que contaminan un efluente, promoviendo su aglomeración y coagulación, para su eliminación posterior mediante una ruta de sedimentación y flotación.

### OBJETIVOS PARTICULARES

- Estudiar los sistemas de reacción Cobre-Agua, Níquel-Agua y Plomo-Agua, determinando los rangos en la escala de pH a los cuales se forman precipitados y caracterizando los mismos.
- Establecer los rangos de pH-potencial zeta donde se promueve la aglomeración de partículas.
- Realizar la caracterización de las especies sólidas de cada uno de los sistemas de estudio.
- Llevar a cabo el análisis termodinámico de los sistemas de reacción anteriormente mencionados.
- Llevar a cabo un estudio de precipitación.
- Establecer una ruta de precipitación que permita diseñar y proponer un proceso para el tratamiento de efluentes contaminados con los metales pesados: cobre, níquel y plomo, que permita diseñar y proponer un procedimiento de precipitación de las mismas especies.

## Justificación

La presencia en el medio ambiente de grandes cantidades de metales tóxicos y/o pesados como el cobre, níquel, plomo, mercurio, cadmio, zinc u otros, plantea graves riesgos para la salud de los seres humanos. Esta amenaza pone bajo presión a la comunidad científica a desarrollar nuevos métodos para detectar y eliminar los contaminantes tóxicos particularmente de las aguas residuales de manera eficiente y económicamente viable, sin generar subproductos igualmente tóxicos<sup>12</sup>.

Se observa un profundo interés por desarrollar técnicas de limpieza de efluentes contaminados con compuestos cada vez más complejos, incluso adaptando tecnología diseñada para fines diferentes. Este tipo de trabajos han ampliado el horizonte de investigación y han dejado más incógnitas por responder. Tal es el caso de trabajos previos donde, al utilizar equipos de flotación, se comprobó la formación de precipitados de especies metálicas a partir de iones<sup>13,14</sup>, condición que puede ser aprovechada para mejorar o diseñar un proceso de limpieza de efluentes más eficiente al combinar la flotación con la sedimentación.

Por otra parte, algunos investigadores han tratado de establecer criterios de selectividad en la separación de metales pesados que contaminan un efluente, aunque no se tienen respuestas contundentes<sup>15,16,17,18,19</sup> y establecen que condiciones de tensión superficial de la fase continua, radio iónico, valencia y electronegatividad de las especies metálicas tienen que ver con el orden de captura y remoción de contaminantes.

---

<sup>12</sup> N. del T. (New Wastewater Treatment System Removes Heavy Metals, 2007)

<sup>13</sup> *cf.*, (Reyes Pérez, 2005)

<sup>14</sup> *cf.*, (Ramírez, Escudero García, Tavera Miranda, & Ruíz, 2006)

<sup>15</sup> *cf.*, (Sun & Forsling, 26-28 August, 1996)

<sup>16</sup> *cf.*, (Matis & Zouboulis, 2001)

<sup>17</sup> *cf.*, (Liu & Doyle, 2001)

<sup>18</sup> *cf.*, (Doyle, 2003)

<sup>19</sup> *cf.*, (Mustafa, Hamid, & Naeem, 2003)

## Alcances

Además de pretender cumplir con los objetivos descritos, por el tipo de proceso utilizado para extraer los metales pesados que se encuentran en solución en el efluente contaminado, podemos esperar que la precipitación de los metales pesados por este método vaya más allá de los métodos ya conocidos, logrando que tenga los siguientes alcances:

- Disminuir o eliminar en su totalidad la presencia de metales pesados disueltos en solución al fomentar la precipitación de los mismos.
- Procesar mayores cantidades de efluentes contaminados con metales pesados en menor tiempo, en comparación con las cantidades procesadas por otros métodos de tratamiento de efluentes.
- Ahorro en reactivos químicos, tiempo de proceso, así como evitar el uso de grandes y diversos equipos para el tratamiento de los efluentes.
- Con todo lo anterior, se conseguirá tener un proceso de separación de metales pesados que se encuentran en solución de simple operación, económico y de procesamiento rápido, con el cual además se obtienen los beneficios del ahorro de: agua, energía, del uso de reactivos químicos y por lo tanto desechos químicos, tiempo, dinero y sobre todo se logra la eliminación total de los metales pesados de Cu, Ni y Pb, disueltos en efluentes contaminados.

# Capítulo I

## Introducción

### 1.1. El agua: Impacto social.

Con la grave contaminación del agua se dice en forma metafórica que, en el futuro, el precio del tanpreciado líquido podría llegar a ser mayor al precio del oro<sup>20</sup>.

En 1995, Ismail Serageldin, vicepresidente del Banco Mundial, hizo una predicción muy citada acerca del futuro de la guerra: “Sí las guerras de este siglo fueron por el petróleo, las guerras del siglo próximo serán por el agua”. Muchos de los acontecimientos actuales sugieren que Seralgeldin dio en el blanco. Historias de la escasez del agua en Israel, India, China, Bolivia, Canadá, México, Ghana, y los Estados Unidos están siendo noticia en los principales periódicos, revistas y revistas académicas. El 16 de abril del 2001, el New York Times publicó una historia en la página de la portada sobre la escasez del agua en Texas. Tal como dijo Serageldin, el documento mencionó, “Para Texas ahora, el agua, no el petróleo, es oro líquido”.

Mientras el New York Times y Serageldin tienen razón acerca de la importancia del agua en conflictos futuros, las guerras del agua no son cosas del futuro. Ya nos rodean, aunque no siempre son fácilmente reconocibles las guerras del agua. Estas guerras son tanto guerras paradigma, conflictos sobre como percibimos y experimentamos el agua, y guerras tradicionales, peleadas con armas de fuego y granadas. Estos enfrentamientos de las culturas de agua están tomando lugar en algunas sociedades<sup>21</sup>. En algunos lugares los ciudadanos se enfrentan a dos problemáticas, por una parte, la escasez del agua y, por la otra, la contaminación del agua.<sup>22</sup>.

El agua es distinta de todas las otras fuentes naturales a causa de sus únicas propiedades físicas (su habilidad para existir como sólido, líquido y gas), significancia cultural y religiosa, características económicas complejas y por último, pero no menos importante, su rol esencial en soportar toda la vida de este planeta tierra. Esto significa que el desarrollo efectivo de las políticas del agua necesita considerar cuestiones económicas,

---

<sup>20</sup> *cf.*, (Grajeda, 2008)

<sup>21</sup> *cf.*, *N. del T.*, (Shiva, 2002, pág. ix)

<sup>22</sup> *cf.*, (Barlow & Clarke, 2004, pág. 93)



ecológicas, medioambientales, culturales, legales y políticas<sup>23</sup>.

Por un lado el agua parece ser un muy buen negocio para los que la comercializan, y por otro, hay que tener en cuenta que, el desarrollo y prosperidad de un país también puede medirse en su capacidad para degradar el medio ambiente a través de la contaminación del agua a causa de diversos procesos de fabricación y el posterior vertido de los productos químicos, así como, el manejo irresponsable de desechos tóxicos.

## 1.2. La Importancia del agua en la vida humana.

El agua es el más importante de todos los compuestos y es el principal constituyente del mundo en que vivimos y de la materia viva. En forma natural el agua puede presentarse en varios estados físicos, además, debe tenerse en cuenta que, en forma natural, casi no existe en forma pura, pues casi siempre contiene sustancias minerales y orgánicas disueltas o en suspensión<sup>24</sup>.

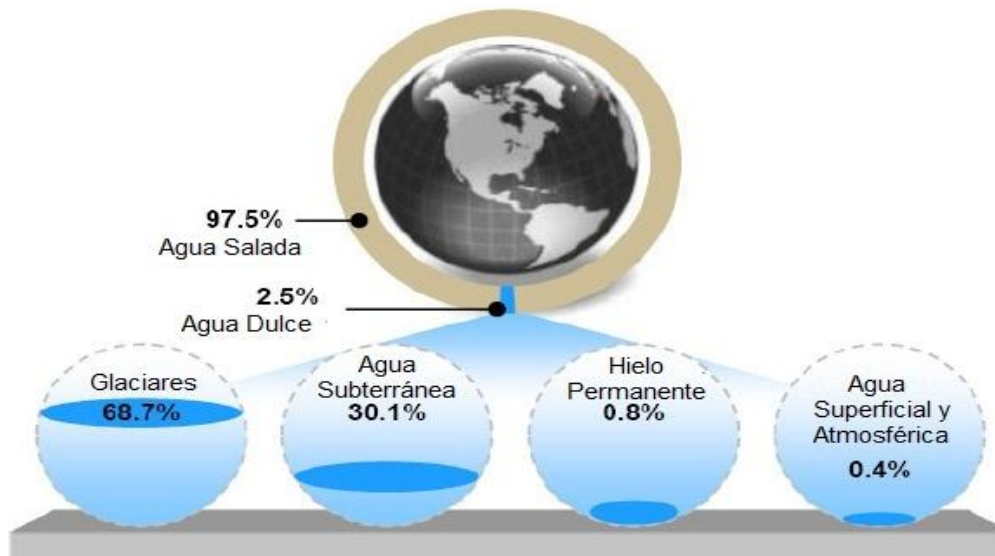


Figura 1. 1. Desglose de la distribución de las Reservas Mundiales de Agua Dulce<sup>25</sup>.

El agua es la sustancia fundamental para realizar todas las funciones metabólicas en nuestro organismo, la sustancia fundamental de nuestras células, el protoplasma es en

<sup>23</sup> cf., *N. del T.*, (Grover, 2006, pág. 3)

<sup>24</sup> cf., (El agua)

<sup>25</sup> cf., (El aumento de la escasez del agua en todo el mundo, 2009)

definitiva una disolución en agua de las grasas y otros elementos (como es el caso de carbohidratos, proteínas, sales y diversos compuestos químicos). Nuestra sangre y la de los animales contienen también una gran cantidad de agua<sup>26,27</sup>.

Aunque tres cuartas partes de la tierra están cubiertas por agua, no toda está disponible para el consumo humano. El 97 % del agua está en los océanos y mares y solo el 3% es agua dulce. De ese 3% de agua dulce el 77.6% es hielo polar congelado, el 21.8 % es agua subterránea, parte de la cual está demasiado profunda; solo una fracción del agua (0.6%) es agua superficial disponible (ríos, lagos representando 0.34 % de la atmósfera del planeta) en la atmósfera, suelo o acuíferos<sup>28</sup>, (Fig. 1.1).

### 1.3. Quiénes y cómo contaminan el agua.

La amenaza aislada más poderosa contra las especies de agua dulce es la contaminación provocada por miles de fábricas, centros agrícolas industriales y ciudades que vierten o dejan pasar pesticidas, fertilizantes y herbicidas (incluidos los nitratos y fosfatos), bacterias, residuos médicos, productos químicos y radioactivos en nuestra agua.

La mayor parte de las vías de agua se enfrentan actualmente con el amplio abanico de problemas derivados de la contaminación tóxica industrial moderna, y no parece que las cosas vayan a parar aquí. Según la Organización de las Naciones Unidas para el desarrollo industrial (UNIDO), es probable que en el año 2025 la actividad industrial consuma el doble de agua que en la actualidad; por su parte, la contaminación industrial se multiplicará probablemente por cuatro. En el Tercer Mundo, el 90% de las aguas residuales siguen yendo a parar a los ríos y arroyos locales. La misma agua de lluvia ha dejado de ser pura en Europa. Investigadores del Instituto Suizo de Ciencia y tecnología Medioambientales han informado recientemente que el agua de lluvia que cae sobre el continente contiene tal cantidad de pesticidas tóxicos que buena parte de la misma resulta peligrosa para el consumo humano. Como en América del Norte, gran parte del agua que se vende embotellada procede de fuentes contaminadas con productos industriales y residuos

---

<sup>26</sup> *cf.*, (Franquet Bernis, 2001, pág. 3 y 4)

<sup>27</sup> Para mayor información de datos y conceptos fundamentales del agua, ver el anexo A.

<sup>28</sup> *cf.*, *N. del T.*, (Grover, 2006, pág. 41)

humanos y animales<sup>29</sup>.

Además de la lluvia ácida, existen muchos otros factores contaminantes<sup>30</sup> que son vertidos constantemente en el agua y que pueden hacer que, en un futuro más o menos próximo, el mundo tenga que funcionar con coca-cola o whisky, si es que hay suficiente agua como para fabricarlos<sup>31</sup>.

#### **1.4. El agua contaminada con metales pesados, su efecto en la salud humana.**

Los elementos naturales y antropogénicos<sup>32</sup>, materiales y químicos encontrados en la superficie, suelo y aguas potables, tienen el potencial de dañar a la salud de los humanos, animales y plantas. La calidad del agua potable y su composición química varía alrededor del mundo, sugiriendo que son posibles los riesgos a la salud asociados con el consumo de agua. Por ejemplo, en algunas regiones del mundo, los niveles de ciertos restos de elementos tales como arsénico, fluoruro, nitrato exceden el nivel promedio de 1µg/L a 1 mg/L. Estos elementos dañan la salud. Es conocido que muchos elementos en el agua potable influyen la salud humana. Algunos componentes inorgánicos del agua como el calcio, el sodio, el magnesio y el potasio son esenciales para la salud humana y el metabolismo. Se han considerado un número significativo de constituyentes del agua potable que han sido identificados y se sospecha que representan un riesgo para la salud humana, pero los riesgos de la salud humana aún no han sido claramente establecidos. La lista de las sustancias químicas es extensa y debido a los insignificantes números que han sido identificados, los contaminantes cubiertos están limitados a elementos residuales tales como arsénico, farmacéuticos, pesticidas y productos de desinfección con cloro y la atención se centra en los efectos de la salud humana<sup>33</sup>.

Al examinar cuestiones de la calidad del agua potable, mantenimiento y gestión de abastecimiento de agua potable se requiere un conocimiento profundo y una evaluación de todos los tipos de elementos y factores que afectan la composición. El modo en que los

---

<sup>29</sup> *cf.*, (Barlow & Clarke, Oro azul: las multinacionales y el robo organizado de agua en el mundo, 2004, págs. 57-60)

<sup>30</sup> Para mayor información de los principales factores contaminantes del agua, ver el anexo B.

<sup>31</sup> *cf.*, (Franquet Bernis, 2001, pág. 6)

<sup>32</sup> Antropogénico: se refiere a los efectos, procesos o materiales que son el resultado de actividades humanas a diferencia de los que tienen causas naturales sin influencia humana.

<sup>33</sup> *cf. N. del T.*, (Grover, 2006, pág. 170)

contaminantes llegan a las fuentes de agua potable sucede a través de muchos caminos, naturales y antropogénicos. Así, el impacto de la calidad del agua sobre la salud humana es altamente complejo debido a los muchos factores que influyen su naturaleza química<sup>34</sup>.

La mitad de los habitantes de nuestro planeta carecen de los servicios sanitarios básicos. Cada vez que beben agua están ingiriendo lo que Anne Platt, del Instituto de Vigilancia Mundial, llama “asesinos hidroactivos”. Por eso, no tiene nada de extraño que el 80% de las enfermedades que afectan a los habitantes de los países pobres del sur se adquieran al beber agua no apta para el consumo. Las estadísticas tienen que hacernos pensar: el 90% de los residuos acuáticos del Tercer Mundo va a parar a los ríos y arroyos locales sin pasar por tratamiento alguno; los agentes patógenos hidroactivos y la contaminación matan a 25 millones de personas cada año; cada ocho segundos muere un niño por consumir agua contaminada<sup>35</sup>.

La limpieza efectiva del agua potable es uno de los factores más importantes para alcanzar la disminución de los índices de mortalidad y morbilidad en los países en desarrollo. Tradicionalmente, la calidad microbiológica del agua potable ha sido el aspecto que ha generado mayor preocupación en salud pública, sin embargo, el avance en el conocimiento sobre el peligro de la exposición a agentes químicos ha llamado la atención de la población y de las autoridades en los últimos años<sup>36</sup>.

Existe una gran relación entre mutaciones de material genético causado por metales y transformaciones malignas. La habilidad de un metal de entrar en la célula, la capacidad de su ión para alcanzar concentraciones significativas para reaccionar con el ADN, mutagenicidad<sup>37</sup> y citotoxicidad<sup>38</sup>, son características moleculares importantes de carcinogénesis metálica. Se ha demostrado que los siguientes metales/metaloides producen daño cromosómico en cultivos de células humanas: As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Pt, Se, y Zn. El daño también ha sido notado en estudios en vivo para la mayoría de estos metales, excepto para el platino y el selenio<sup>39,40</sup>.

---

<sup>34</sup> *cf.*, *N. del T.*, *ibid.*, (pág. 182)

<sup>35</sup> *cf.*, (Barlow & Clarke, Oro azul: las multinacionales y el robo organizado de agua en el mundo, 2004, pág. 95)

<sup>36</sup> *cf.*, (Van Leeuwen, 2000)

<sup>37</sup> Mutagenicidad: modificación del material genético que producen patologías heredadas.

<sup>38</sup> Citotoxicidad: Poder destructor con respecto a las células.

<sup>39</sup> *cf.*, *N. del T.*, (Athar & Vohora, 1995, pág. 168)

### 1.5. Los metales pesados.

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para los seres humanos. El término "metal pesado" no está bien definido. A veces se emplea el criterio de densidad. Por ejemplo, metales de densidad mayor que  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , pero los valores en la bibliografía pueden ir desde  $4 \text{ g/cm}^3$  hasta  $7 \text{ g/cm}^3$ . Otros criterios empleados son el número atómico y el peso atómico. Además, el término siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, aunque en este caso también se emplea el término "elemento tóxico" o "metal tóxico"<sup>41</sup>.

Los metales son elementos naturales que, desde la edad de bronce han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. Pueden encontrarse en mayores cantidades en los extractos profundos de los ríos y en menor proporción en la superficie, los mantos acuíferos no contaminados pueden contener cantidades muy pequeñas. Uno de los mecanismos mediante el cual los metales llegan al ser humano se debe a que las plantas absorben el metal a través de la raíz y a su vez las especies animales lo hacen al alimentarse de aquellas. *La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables.* Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, como lo es la ingesta en los humanos de plantas o animales contaminados que puede provocar síntomas de intoxicación.

La actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el ambiente en cantidades considerables, siendo esta, sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas.

En condiciones normales, la mayoría de los compuestos de los metales potencialmente tóxicos se encuentran en cantidades fijadas por consideraciones de orden geológico y en formas químicas muy insolubles, por lo tanto, no representan un peligro para la biota. No obstante, como consecuencia de las diversas actividades humanas, principalmente la industrial, esta situación ha cambiado radicalmente. Se han acumulado en los suelos

---

<sup>40</sup> Para mayor información de de las enfermedades que originan los metales pesados en el ser humano ver el anexo C.

<sup>41</sup> *cf.*, (Metal pesado)

diversos compuestos de estos elementos en grandes cantidades y/o en formas solubles, rompiendo el equilibrio natural y causando la contaminación de acuíferos y, en ocasiones, la introducción de estos elementos en la red trófica. Particularmente, en este sentido son los llamados metales pesados<sup>42</sup>.

Cuando se menciona el término metal pesado, algunas personas lo interpretan como elemento tóxico, lo cual es incorrecto, pues no todos los metales pesados son tóxicos ni todos los elementos tóxicos son metales pesados, por lo que es conveniente aclarar algunos términos. De manera general, los elementos se pueden clasificar en metales y no metales, a su vez los metales se separan en transicionales, alcalinos y alcalinotérreos. A menudo, encontramos términos como:

*Metal vestigio.* Se refiere a los elementos metálicos que se encuentran en la solución del suelo en concentraciones menores de  $1 \text{ mol/m}^3$ , o a los elementos que tienen concentraciones menores a los  $100 \text{ mg/kg}$  de la fase sólida del suelo. También pueden llamarse así a los metales de la clase “B” de la Tabla periódica. Los metales vestigio no son necesariamente peligrosos, algunos de ellos son esenciales para vegetales y animales.

*Elementos esenciales.* Son aquellos que se requieren para la vida de las plantas, sin ellos no se completa el ciclo vital. Debe de considerarse que no todos los elementos esenciales para las plantas lo son también para otros organismos pero no lo son para las plantas. Por ejemplo, el Br es considerado esencial en algunas algas; el Co es esencial en animales y no en plantas; el Cr es esencial en animales pero no en plantas; el F es esencial en animales y no en plantas; etc. Además los elementos que hasta ahora se conocen como esenciales pueden cambiar con el desarrollo de nuevas técnicas de detección.

*Elemento traza.* No es recomendable utilizar este término, pues corresponde a una traducción literal del inglés. En español traza significa guía y en química se utiliza para nombrar a los elementos radiactivos utilizados para conocer la ruta que algún elemento sigue en determinado procesos, por ejemplo N o C, que no son metales. Por lo cual un metal pesado no es precisamente un elemento traza.

*Metal pesado.* Es utilizado para los metales que tienen una densidad mayor o igual a  $6 \text{ g/cm}^3$ .

*Elemento pesado.* Es empleado para referirse a elementos que son tóxicos para los

---

<sup>42</sup> cf., (Bautista Zuñiga, 1999, pág. 31)

humanos y son ampliamente usados en la industria, son relativamente abundantes y ocasionan graves perturbaciones a los ciclos biogeoquímicos (Pb, As, Se, Cd, Hg, Sb, Tl, In, Bi y Te).

*Elemento potencialmente tóxico.* Es un término general que incluye a todos aquellos elementos (metales pesados, esenciales y vestigio, etc.) que debido a sus características y cantidades pudieran ser tóxicos para la biota.

La toxicidad de los elementos depende en gran medida de la dosis o cantidades de las que se traten, ya que existen elementos esenciales que en grandes dosis son tóxicos.

Otros metales como el platino (Pt), uranio (U), wolframio (W) y Oro (Au), que son de los más pesados, no han sido reportados ni como esenciales ni como contaminantes; los más abundantes como el Fe, Mn, Zr, V, no están reportados como tóxicos, pero son esenciales; los muy zootóxicos como el Cd, Hg, Pb son escasos, a excepción del Pb. Se considera también al Sb y Be como zootóxicos y menciona que el efecto tóxico de los elementos es inversamente proporcional a su abundancia en la naturaleza<sup>43</sup>. En la Tabla I.1 se da una lista de los metales pesados, que marca cuáles de ellos son esenciales para el ser humano y cuáles no, cuáles son contaminantes, así como sus respectivas densidades.

### **1.6. Ventajas del procedimiento propuesto para la precipitación de especies de Cobre, Níquel y Plomo en un efluente contaminado.**

Las ventajas de tener un tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados pero que tome en cuenta la parte termodinámica es que se puede adaptar y aplicar a diferentes tipos de efluentes mientras se conozcan las condiciones de pH del efluente y las especies del mismo, ya que el estudio termodinámico predice el comportamiento de las especies y da la pauta para la ruta que debe de tomar el tratamiento.

El poder contar con un método sencillo para la eliminación de los metales pesados que no requiera del uso de reactivos químicos, surfactantes, equipos grandes y costosos, ni esperar largos periodos de tiempo, hace a la alternativa propuesta en este trabajo, especial y propicia para este propósito.

---

<sup>43</sup> cf., *ibid.*, (pág. 32 y 33)

Elemento	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Rocas mg/kg	Esencial	Contaminante vegetal/animal
Ag	10.5	0.07		X
Au	19.3	0.05		
Bi	9.8	0.17		X
Cd	8.7	0.2		X
Cr	7.2	100.0	X	X
Co	8.9	25.0	X	X
<b>Cu</b>	<b>8.9</b>	<b>55.0</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
Fe	7.9	6x10 <sup>4</sup>	X	X
Hg	13.6	0.08		X
La	6.2	25.0		X
Mn	7.4	950.0	X	
<b>Pb</b>	<b>11.3</b>	<b>13.0</b>		<b>X</b>
Mo	10.2	1.5	X	X
<b>Ni</b>	<b>8.9</b>	<b>75.0</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
Pt	21.5	0.05		
Tl	11.9	0.45		X
Th	11.5	9.6		X
Sn	7.3	2.0	X	X
U	19.1	2.7		X
V 6.1	135.0			X
W	19.3	1.5	X	X
Zn	7.1	70.0	X	X
Zr	6.5	165.0		X

Tabla I. 1. Los metales pesados más importantes, sus densidades, abundancia y su categoría como esenciales y/o contaminantes<sup>44</sup>.

El contenido de este documento se desarrolla en la siguiente secuencia:

- Capítulo I. Introducción: Plantea la problemática original de la contaminación del agua a nivel mundial y la relación que tienen los metales pesados con ello, para dar la pauta de la importancia del desarrollo y el impacto de este trabajo.
- Capítulo II. Marco de Referencia: Explica los términos básicos y fundamentales de las herramientas de las que se hace uso posteriormente en el desarrollo experimental y en análisis de resultados, que van desde conceptos

<sup>44</sup> *cf., ibid.*, (pág. 34)



termodinámicos hasta la explicación de la elaboración de diagramas de Pourbaix, incluyendo también referencias de tratamientos de aguas contaminadas y de la normatividad de las mismas respecto a los límites máximos permitidos de metales pesados.

- Capítulo III. Desarrollo Experimental: Describe la forma en la que se realizó el trabajo experimental y la secuencia de la preparación de las muestras de los sistemas estudiados hasta la caracterización de los mismos.
- Capítulo IV. Resultados y Discusión: Presenta los resultados de la caracterización del desarrollo experimental, y a la vez se discuten en base a las tablas de resultados, gráficas y diagramas elaborados.
- Capítulo V. Procedimiento propuesto para la precipitación de especies de Cobre, Plomo y Níquel en un efluente contaminado: Sugiere un procedimiento de extracción de los metales Cu, Ni y Pb en solución, de forma selectiva o conjunta, por medio de la precipitación, incluyendo ideas de posibles diseños de equipos que ayuden a realizar el proceso.
- Capítulo VI. Conclusiones y Recomendaciones: Concluye los principales resultados y aportes obtenidos de este trabajo, y también sugiere algunas ideas para continuar la investigación del trabajo sobre la misma línea.

## Capítulo II

### Marco de Referencia

#### 2. Introducción.

En el presente capítulo se mencionan y explican temas como: cuales son los límites máximos permitidos de metales pesados de acuerdo a diferentes normas; los procesos de tratamientos de aguas que existen tanto tradicionales, como algunos procesos alternativos que justamente han sido desarrollados con el fin de eliminar los metales pesados que son un problema de contaminación en los medios acuosos; también se abordan en este capítulo temas y conceptos fundamentales relacionados a la termodinámica y al área de caracterización, para dar pauta a los temas que se tocan en el desarrollo experimental y la discusión de resultados.

#### 2.1. Normatividad de los límites máximos de metales pesados permitidos.

La OMS (Organización Mundial de la Salud) consigue establecer los valores recomendables de elementos trazos en agua potable, considerando tanto aquellos oligoelementos<sup>45</sup> esenciales, como los que presentan toxicidad para el ser humano. Los valores recomendables son establecidos para un consumo medio diario de 2 L/día para personas adultas de 60 kg, el valor para el plomo se encuentra entre 0.01 y 0.05 mg/l, y el valor para el cobre se encuentra entre 0.5 y 2.0 mg/l dependiendo de la norma de cada país<sup>46,47</sup>.

En el caso de México se cuenta con varias normas de límites máximos permitidos de metales pesados en el agua, y estos van a depender de la fuente de la que proviene el agua, así como su posterior uso. Los valores permitidos por la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 para el cobre varían entre 4 y 6 ppm, para el níquel varían entre 2 y 4 ppm y para el plomo varían entre 0.2 y 10 ppm<sup>48</sup>.

---

<sup>45</sup> Oligoelementos: sustancias químicas que se encuentran en pequeñas cantidades en el organismo para intervenir en su metabolismo; la cantidad requerida de cada uno de ellos es menor a 100 mg, en su mayoría son metales y son esenciales para el buen funcionamiento de las células.

<sup>46</sup> (Alvez, 1995)

<sup>47</sup> Para mayor información, diferentes normas de países americanos se señalan en la Tabla D.1. del anexo D.

<sup>48</sup> Para ampliar los datos del empleo que se le puede dar a las aguas con determinados niveles de metales pesados según la norma NOM-001-SEMARNAT-1996, consultar la Tabla D.2 del anexo D.

Existe una gran cantidad de normas referentes a las aguas residuales que establecen los diferentes límites máximos permisibles de contaminantes, dependiendo para lo que vaya a ser su uso posterior o en que medio vaya a ser descargada. Como caso generalizado, a continuación se menciona el PROYECTO de Norma Oficial Mexicana NOM-PA-CCA-031/93, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.

ESPECIFICACIONES: Las aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal a que se refiere esta norma, debe de cumplir con las especificaciones que se indican en la Tabla D.3 del anexo D y que para el cobre el límite promedio diario es de 5ppm, para el níquel es de 4 ppm y para el plomo es de 1 ppm<sup>49</sup>.

Los estándares impuestos por el gobierno federal limitaban inicialmente la cantidad de plomo en el agua a 50 ppm<sup>50</sup>. Como resultado de la nueva información sobre la salud y el contacto con el plomo, la EPA (Environmental Protection Agency) ha establecido el nivel de 15 ppm para tomar acción. Si las pruebas demuestran que el nivel de plomo en el agua corriente de la casa es de 15 ppm o más, se aconseja (especialmente si hay niños en la vivienda) reducir cuanto más posible el nivel del plomo en el agua. (La EPA calcula que más de 40 millones de personas en los EE.UU. usan agua que puede contener plomo en exceso de 15 ppm)<sup>51</sup>.

## **2.2. Procesos tradicionales de tratamientos de aguas contaminadas.**

En la antigüedad las aguas residuales no representaban un problema, ya que se suponía que la tierra las absorbía y era la tierra la que se encargaba de tratarlas, pero con el desarrollo industrial y los desechos tóxicos que se vierten en ellas, no es suficiente dejárselo a la naturaleza misma, sino es necesario el darles un tratamiento para su posterior uso o vertido. Para el saneamiento de las aguas contaminadas, existen un gran número de

---

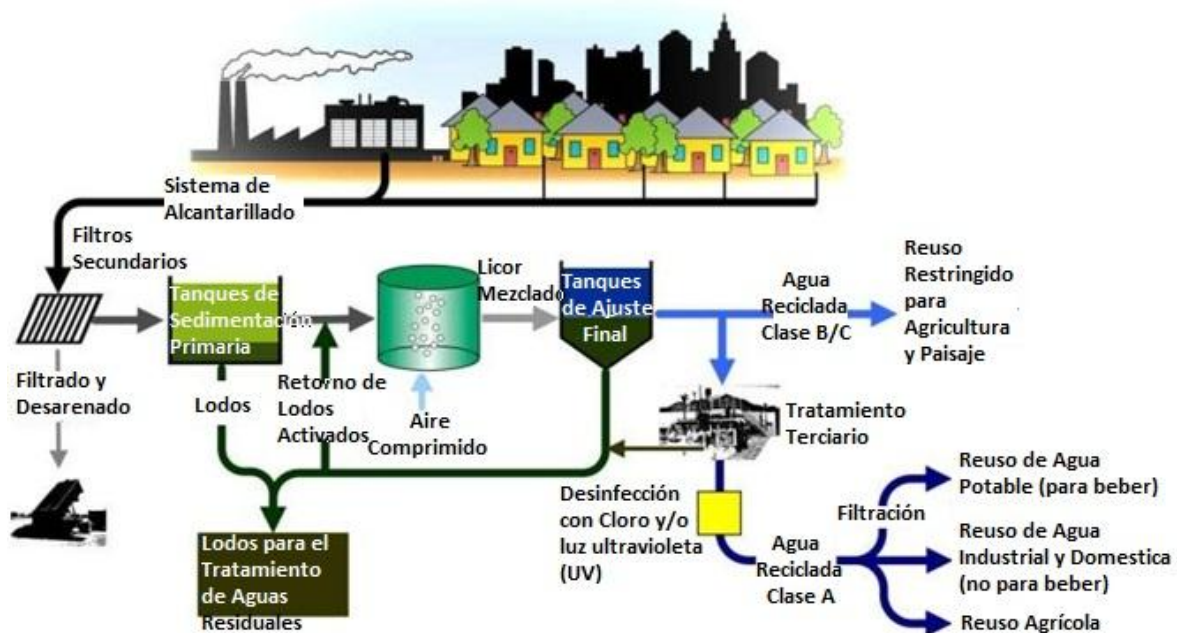
<sup>49</sup> *cf.*, (Diario Oficial de la federación, 1993)

<sup>50</sup> ppm: Un ppm (parte por millón) es igual a 1 microgramo por litro ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) ó 0.001 miligramos por litro ( $\text{mg}/\text{l}$ ).

<sup>51</sup> *cf.*, (EPA (Environmental Protection Agency), 2004)

procesos con los que pueden ser tratadas, es decir no hay una ruta única para ello, por lo cual se han elaborado legislaciones distintas para proteger los cauces naturales del agua<sup>52</sup>.

En algunos países como España se realizan multas a quienes contaminan las aguas, en economía industrial esto significa que las aguas residuales se convierten en un costo de producción, de ahí que países donde se cobra este tipo de multas, prefieran emigrar sus empresas a países subdesarrollados en donde no se realizan este tipo de multas, es decir se van a dejar la contaminación a otros países que no sean el suyo y además no se les cobra ni sanciona por ello<sup>53</sup>.



**Figura 2. 1. Planta municipal de tratamiento de agua. Las etapas generales de este proceso son filtración (eliminación de turbiedad), sedimentación, aireación y desinfección<sup>54, 55</sup>.**

Los procesos de tratamientos de aguas contaminadas tradicionales son efectivos para quitarle sólidos y para desinfectarla, pero no son auxiliares en absoluto para eliminar los metales pesados cuando se encuentran en solución en las mismas. Así que los metales pesados en solución, no son visibles ni pueden ser filtrados, y por lo tanto ahí se quedan

<sup>52</sup> *cf.*, (Rigola Lapeña, 1989, pág. 46)

<sup>53</sup> *cf.*, *ibid.*, (1989, pág. 46)

<sup>54</sup> *cf.*, *N. del T.* (Sewage Treatment Process, 2011)

<sup>55</sup> *cf.*, (Kotz, Treichel, & Weaver, 2005, pág. ID.4)

activos y son nocivos. Sin embargo, estos métodos constan de muchas etapas importantes, los cuales por su extensa explicación no se dan detalles en este documento, pero brevemente pueden clasificarse en varias etapas de tratamientos<sup>56,57,58</sup> como se menciona a continuación:

- a) Pretratamiento
  - Desbastado
  - Dilaceración
  - Desarenado
  - Homogenización
  - Mezclado
- b) Tratamiento primario
  - Sedimentación. Tanques de decantación
  - Flotación
  - Floculación
- c) Tratamiento secundario
  - Procesos de tratamiento aeróbico con cultivos en suspensión
  - Procesos de tratamiento aerobio con cultivos fijos
  - Procesos de tratamiento anaerobio con cultivos en suspensión
  - Procesos de tratamiento anaerobio con cultivo fijo
- d) Tratamiento terciario
  - Filtración
  - Osmosis inversa
  - Absorción
  - Intercambio iónico
  - Precipitación química
- e) Tratamientos específicos
  - Neutralización
- f) Desinfección

---

<sup>56</sup> *cf.*, *ibid.*, (1989, págs. 138-155)

<sup>57</sup> *cf.*, (Lombardero, 2009, págs. 221-137)

<sup>58</sup> *cf.*, (Metcalf & Eddy, Inc., 1994, págs. 196-198)

- Agentes físicos
  - Desinfección química
- g) Lodos y residuos sólidos obtenidos en la depuración de las aguas residuales
- Espesamiento
  - Elutriación
  - Digestión anaerobia
  - Digestión aerobia
  - Eras de secado
  - Eliminación

Un ejemplo esquematizado de estos tipos de procesos se muestra en la Figura 2.1.

Haciendo otro tipo de clasificación de los procesos de tratamiento, los contaminantes presentes en las aguas residuales se eliminan mediante diversos procesos unitarios físicos, químicos y biológicos<sup>59</sup>.

### 2.3. Procesos alternativos de tratamientos de aguas contaminadas.

A causa de que los procesos tradicionales de tratamientos de aguas no eliminan los metales pesados, se han investigado y desarrollado tratamientos alternativos que capturen a los iones en solución y dejen al agua libre de metales pesados. Esta clase de tratamientos utilizan los elementos más inimaginables, desde nanopartículas<sup>60</sup>, plantas, compost<sup>61,62</sup>, ostiones, plumas de pollo<sup>63</sup>, etc., todos ellos, procesos que muestran resultados favorables, pero que requieren de mucha materia prima para realizar el tratamiento, así como de largos lapsos de tiempo para que surja efecto el mismo, e incluso también de grandes espacios para poder realizar dichos procedimientos; y eso sin tomar en cuenta que en general se desconocen los mecanismos de captura de dichos procesos. A continuación, se explican brevemente algunos de estos procesos alternativos:

- *Lagunaje, lecho hidropónico y dendrodepuración*: Sistema Integrado de Depuración Alternativa: Estos sistemas integrados se fundamentan sobre las

---

<sup>59</sup> Para ver esta otra clasificación de tratamientos de aguas residuales consultar la Tabla D.4 del anexo D.

<sup>60</sup> *cf.*, (Yantasee, y otros, 2007)

<sup>61</sup> *cf.*, (Alba Elías, Vergara González, Ordieres, Martínez de Pistón, González Marcos, & Ortiz Marcos)

<sup>62</sup> *cf.*, (Zubillaga, Bressan, & Lavado, 2008)

<sup>63</sup> *cf.*, (López Martínez, Cuapio Ortíz, Cárdenas Puebla, Balcazar, Jáuregui, & Bonilla Petriciolet, 2007)

llamadas tecnologías blandas, es decir, sistemas que no demandan más aporte energético que aquel que procede del Sol. En otras palabras, se trata de utilizar la naturaleza o, mejor, adaptarse a ella para procesar el agua residual mediante procesos naturales como la fotosíntesis, la evapotranspiración, la filtración, la acción bacteriana, la precipitación y la acción de la vegetación. El sistema no consume energía adicional y la depuración se realiza por lagunaje<sup>64</sup>, lecho hidropónico<sup>65</sup> y dendrodepuración<sup>66</sup>.

- *Plantas acuáticas para la depuración de aguas residuales:* Las aguas contaminadas quedarán depuradas tras discurrir por un largo canal a través de un entramado continuo de raíces de plantas. El mecanismo de cómo actúa se cree es a través de formaciones de complejos entre el metal pesado con los aminoácidos presentes dentro de la célula, previa absorción de estos metales a través de las raíces. Otro posible mecanismo sugiere que los microorganismos presentes en las raíces producen sólidos que flocculan, y luego sedimentan por gravedad<sup>67</sup>.
- *Hongos:* Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados empleando compost usado de hongo como agente bioregenerador<sup>68</sup>.
- *Plumas de pollo:* Las plumas en general contienen queratina la cual es útil para capturar iones de plomo<sup>69</sup>.
- *Biorremediación:* Se puede definir como el uso de microorganismos para la degradación de productos químicos peligrosos que se encuentran esparcidos en el terreno, los sedimentos, el agua, u otros materiales contaminados. A menudo los microorganismos metabolizan los productos químicos para producir dióxido de carbono metano, agua y biomasa. Alternativamente, los contaminantes pueden ser enzimáticamente transformados para metabolizarse en otros que son menos tóxicos o inocuos.

---

<sup>64</sup> Lagunaje: método biológico natural de tratamiento, basado en los mismos principios por los que tiene lugar la autodepuración en ríos y lagos.

<sup>65</sup> Lecho hidropónico: El agua tratada por este medio es conducida a un cultivo en lecho hidropónico (sin tierra) con plantas de alta productividad que se encargan de eliminar el exceso de nutrientes.

<sup>66</sup> Dendrodepuración: utilización de plantas leñosas (árboles y arbustos) para que sean sus sistemas radiculares quienes eliminen la carga de nutrientes del agua y la incorporen a su biomasa.

<sup>67</sup> *cf.*, (Celis Hidalgo, Junod Montano, & Sandoval Estrada, 2005)

<sup>68</sup> *cf.*, (Alba Elías, Vergara González, Ordieres, Martínez de Pistón, González Marcos, & Ortiz Marcos)

<sup>69</sup> *cf.*, (López Martínez, Cuapio Ortiz, Cárdenas Puebla, Balcazar, Jáuregui, & Bonilla Petriciolet, 2007)

- *Nanoestructuras*: Resultante de la combinación de tratamiento de agua con las últimas investigaciones en la ciencia de los materiales; un nuevo tipo de nanomaterial llamado nanoestructuras de sílice se ha considerado que cumple los requisitos necesarios para estas aplicaciones. Con su gran superficie y poros regulares, es un material ideal, que después de un proceso de funcionalización, que enlaza con su superficie diversos ligandos orgánicos, tiene la capacidad de extraer metales pesados de las aguas residuales<sup>70</sup>.
- *Precipitación Química*: Remoción de Metales Pesados de Agua Residual de la Industria Galvánica por Precipitación Química<sup>71</sup>, en este caso se utilizó un coagulante (cloruro férrico) para realizar la precipitación, es decir se requiere de reactivos químicos para realizar el proceso.

Otro tipo de trabajos de investigación han mostrado, que al variar el pH de las soluciones, las especies en solución pasan a especies sólidas, y un procedimiento basado en esos principios muestra una gran ventaja sobre los otros procedimientos, como lo es el ahorrar largos lapsos de tiempo en el proceso, así como evitar el uso de reactivos químicos u otro tipo de agentes, y los grandes espacios o equipos para el proceso.

#### **2.4. Formación de sólidos a partir de especies iónicas.**

Desde que se notó la posible aplicación de las columnas de flotación para aplicaciones no minerales, esta técnica ha sido utilizada para flotar y separar iones disueltos en medios acuosos. Un trabajo reciente elaborado por Reyes Pérez M.<sup>72</sup> en su búsqueda por separar iones de Cu utilizando una celda de flotación y variando la tensión superficial del medio para promover la formación de burbujas pequeñas y por lo tanto tener recuperaciones mayores, encontró que en cierto rango de pH se promovía la formación de sólidos. Posteriormente, con estos antecedentes Ramírez B.<sup>73</sup> realizó el estudio del sistema de reacción Xantato-Cu, encontrando los compuestos que se forman al unir al xantato con el cobre y al variar las condiciones de tensión superficial, es decir estableció el mecanismo de descomposición del ión Xantato y las reacciones Xantato-Cobre.

---

<sup>70</sup> *cf.*, (New Wastewater Treatment System Removes Heavy Metals, 2007)

<sup>71</sup> *cf.*, (Soto, Miranda, Sosa, & Loredó, 2006)

<sup>72</sup> *cf.*, (Reyes Pérez, 2005)

<sup>73</sup> *cf.*, (Ramírez, Escudero García, Tavera Miranda, & Ruíz, 2006)



## 2.5. pH.

El potencial hidrógeno o pH, es una medida de concentración de iones hidrógeno  $[H^+]$ , y se define como

$$pH = \log(1/[H^+]) \quad (2.1)$$

donde

pH = potencial de hidrógeno

$[H^+]$  = concentración de iones hidrógeno.

Con el pH es posible medir la naturaleza ácida o alcalina de una sustancia, dentro de una escala que va del rango de 1 a 14. Cuando el valor del pH se encuentra entre 1 a 6, el pH es ácido, y entre menor sea el valor más ácido será; cuando el valor de pH se encuentra entre 8 y 14, el pH es básico o alcalino, y entre mayor sea el número más alcalino es; y cuando el valor es 7 el pH es neutro. El pH puede afectar a los usos específicos del agua. La mayoría de las aguas naturales tienen un pH entre 6 y 8<sup>74</sup>.

Para medir el pH existen unos papeles especiales, llamados papel indicador o papel tornasol, que se mojan con la sustancia a medir, y por la coloración a la que cambia el papel se clasifica el pH al que corresponde el color. También existen los pH metros, que son dispositivos electrónicos capaces de detectar cambios de pH, ya que un pH metro es un voltímetro que posee dos electrodos; estos al ser sumergidos en una solución, generan una corriente eléctrica. Esta corriente eléctrica dependerá de la concentración de iones de hidrógeno que presente la solución. El pH mide la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia ( $Ag^+/AgCl$ ) y el de cristal que es sensible a los iones de hidrógeno<sup>75,76</sup>.

Por otro lado, debido a que las técnicas experimentales permiten realizar la medición de los iones hidrógeno, ha habido una tendencia a utilizar a  $a_{H^+}$  como una actividad de referencia común para una variedad de reacciones. Esto porque las representaciones para muchas de las actividades son más convenientes mostrarlas tal como funciones logarítmicas<sup>77</sup>,

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (2.2)$$

<sup>74</sup> cf., (Rigola Lapeña, 1989, pág. 29)

<sup>75</sup> cf., *ibid.*, (1989, pág. 29)

<sup>76</sup> cf., (Peris Tortajada, 1992, pág. 273)

<sup>77</sup> cf., *N. de T.* (Garrels & Christ, 1965, pág. 13)

donde

pH = potencial de hidrógeno

$a_{H^+}$  = actividad de iones hidrógeno

## 2.6. Potencial zeta.

En términos prácticos, el potencial zeta es una medida indirecta de la carga de las superficies de las partículas. Por lo tanto, para ahondar más en el tema, y entender con claridad lo que es el potencial zeta, primeramente enfoquémonos en los coloides<sup>78</sup>, que son las partículas a las que se les medirá el potencial zeta.

Los coloides están en todas partes, y para saber qué tipo de carga superficial tienen, con el objetivo de identificarlos, conocerlos y controlarlos, se les mide el potencial zeta. La importancia que tiene el saber la carga de las partículas o el potencial zeta de las mismas, radica en que las fuerzas de unión entre la superficie del coloide y el líquido son las que determinan el comportamiento del coloide. Cada coloide contiene una carga eléctrica<sup>79</sup> que puede ser negativa o positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática<sup>80</sup> entre los coloides vecinos, es decir se repelen unas partículas a otras aunque sean el mismo material por el hecho de tener la misma carga, esto sucede si la carga es lo suficientemente elevada, y por lo tanto los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Pero si la carga de las partículas es casi nula, o bien se le manipula para disminuirla o eliminarla, entonces se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión<sup>81</sup>.

Para visualizar y explicar cómo interaccionan las cargas de atracción y repulsión de un coloide cargado con respecto a los iones y contraiones que lo rodean, formando una atmósfera iónica, se usa el modelo de la doble capa. Suponiendo que el coloide en cuestión, tiene una carga negativa, los iones de carga positiva que se encuentren a su alrededor, se

---

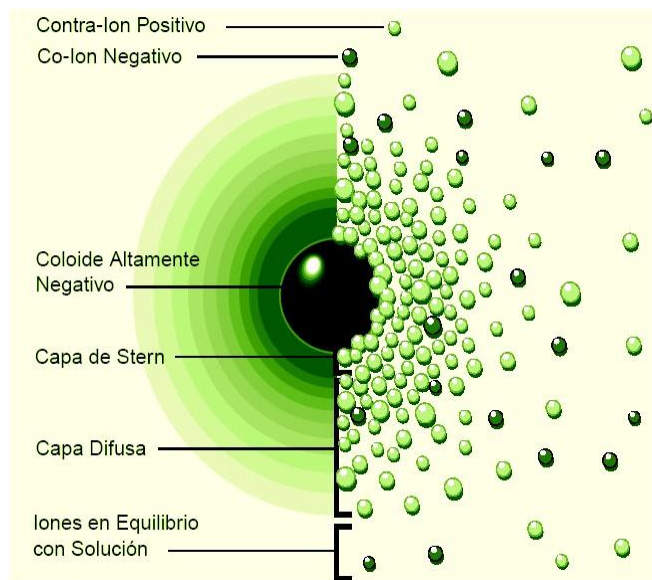
<sup>78</sup> Coloides: partículas de diámetro muy pequeño, que son responsables de la turbidez o del color del agua. Debido a su muy baja sedimentación la mejor manera de eliminarlos es por los procesos de coagulación-floculación. El objetivo de la coagulación es desestabilizar la carga electrostática para promover que los coloides se agrupen.

<sup>79</sup> La carga eléctrica es la propiedad de la materia responsable de los fenómenos electrostáticos, cuyos efectos aparecen en forma de atracciones y repulsiones entre los cuerpos que la poseen.

<sup>80</sup> Electroestática: rama de la física que estudia los efectos mutuos que se producen entre los cuerpos como consecuencia de su carga eléctrica.

<sup>81</sup> *cf.*, (Zeta-Meter Inc., pág. 1)

adherirán al coloide, formando una capa rígida alrededor del coloide; esta capa de contraiones es llamada la *capa de Stern*. Abra más iones positivos que sean atraídos por el coloide negativo, pero que sean repelidos por la capa de Stern, estos iones positivos se repeleran con otros también positivos que estén siendo atraídos por la partícula negativa, así que se formara una nube de contraiones suspendidos alrededor de la capa de stern, formando otra capa, a esta capa se le llama la *capa difusa*. Así que se forman dos capas distintas de contraiones alrededor del coloide, las cuales juntas forman la *doble capa* como se esquematiza en la Figura 2.2.



**Figura 2. 2. La doble capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado<sup>82</sup>.**

En este caso, la zona de mayor interés dentro de la doble capa, es la zona que se encuentra justo entre las dos capas, ya que el potencial entre ellas, es justamente el *potencial zeta*, el cual puede ser fácilmente medido, a diferencia de la carga de la superficie del coloide y su potencial, los cuales no pueden ser medidos. El potencial zeta puede ser una herramienta muy útil para monitorear y controlar el comportamiento del coloide, ya que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los

<sup>82</sup> *cf., ibid., (pág. 2)*

coloides<sup>83</sup>.

Es importante tener presente entonces, que a las partículas que se encuentren dispersas en un sistema, se les puede aglomerar al disminuir las fuerzas de atracción y repulsión, es decir al disminuir el potencial zeta, y por lo general, no se requiere que la carga sea neutralizada por completo para lograr la aglomeración. El potencial zeta, también es conocido como potencial electrocinético, y es el responsable de los fenómenos electrocinéticos como la electrofóresis<sup>84</sup>, de hecho el potencial zeta se mide por mediciones de electrofóresis, y también puede ser expresado de acuerdo a la siguiente ecuación<sup>85</sup>:

$$\zeta = 4\pi\eta U / H\epsilon \quad (2.3)$$

donde

$\delta$  = potencial zeta

$\epsilon$  = viscosidad del medio de dispersión

$U$  = movilidad electroforética

$H$  = intensidad eléctrica del campo eléctrico externo

$\epsilon$  = constante dieléctrica de la dispersión del medio.

## 2.7. Fuerza iónica.

En términos prácticos, la fuerza iónica es una medida de la intensidad del campo eléctrico<sup>86</sup> en la disolución, pero también es una medida de la concentración total de los iones en solución<sup>87</sup>. Cuanto más cargado está un ión, más contribuye a ella.

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2.4)$$

donde

$c_i$  = concentración de la especie  $i$

$z_i$  = carga de la especie  $i$

La suma se extiende a todos los iones en disolución<sup>88</sup>, y al decir a todos, quiere decir

<sup>83</sup> *cf.*, *ibid.*, (pág. 3)

<sup>84</sup> Electrofóresis: movimiento de partículas en un campo eléctrico a través de una solución estacionaria.

<sup>85</sup> *cf.*, *N. de T.* (Bieleman, 2008, pág. 79)

<sup>86</sup> Campo eléctrico: es la región del espacio donde se ponen de manifiesto los fenómenos eléctricos y se coloca en cualquier punto.

<sup>87</sup> *cf.*, (Morell Evangelista & Hernández, 2000, pág. 39)

<sup>88</sup> *cf.*, (Harris, 2007, pág. 151)

completamente todas las especies iónicas de la solución, y no solo a las que reaccionan<sup>89</sup>.

Como la fuerza iónica trata de los iones disueltos en solución, está se relaciona también con el modelo de la doble capa, mencionado anteriormente en la sección 2.6; ya que el espesor de la doble capa es afectado por la concentración de los iones disueltos en la solución, es decir es afectado por la fuerza iónica. A mayor fuerza iónica, aumenta la concentración de iones en la doble capa. Esto produce un efecto en el tamaño de la doble capa que se contrae (lo que se conoce como compresión de la doble capa), reduciendo la carga de la superficie coloidal y permitiendo que las partículas se acerquen lo suficiente para coagular y precipitar. Un aumento de fuerza iónica, que conduce a precipitación de partículas, ocurre de manera natural en los estuarios<sup>90,91</sup>.

Para este trabajo es muy importante la precipitación, si bien ya se mencionó en la sección anterior, que el disminuir el potencial zeta favorece la aglomeración de las partículas, se tiene también referencia en cuanto a la relación que existe entre la fuerza iónica y la precipitación: Conforme aumenta la fuerza iónica, se puede precipitar una proteína ya que la concentración elevada de sales puede eliminar el agua de hidratación de las moléculas de proteína. El sulfato de amonio es usado frecuentemente para este propósito<sup>92</sup>.

## 2.8. Espectrometría de Absorción atómica.

Afortunadamente, en la actualidad existen un gran número de técnicas analíticas que permiten identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en un mineral. De todas ellas, posiblemente una de las más utilizadas para la determinación de metales en aguas naturales, debido a su alta selectividad y rapidez<sup>93</sup>, es la espectrometría de absorción atómica<sup>94</sup>, ya que es una técnica para la detección y determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos. Los compuestos, para su examen, se tienen que romper en los átomos que los constituyen<sup>95</sup>, por lo que se requiere que el material a utilizar

---

<sup>89</sup> *cf.*, (Douglas, Stanley, & Holl, 2008, pág. 994)

<sup>90</sup> Estuario: cuerpo de agua donde la desembocadura de un río se abre a un ecosistema marino.

<sup>91</sup> *cf.*, (Kotz, Treichel, & Weaver, 2005, pág. ID.4)

<sup>92</sup> *cf.*, (Grajales Muñoz, 2005, pág. 40)

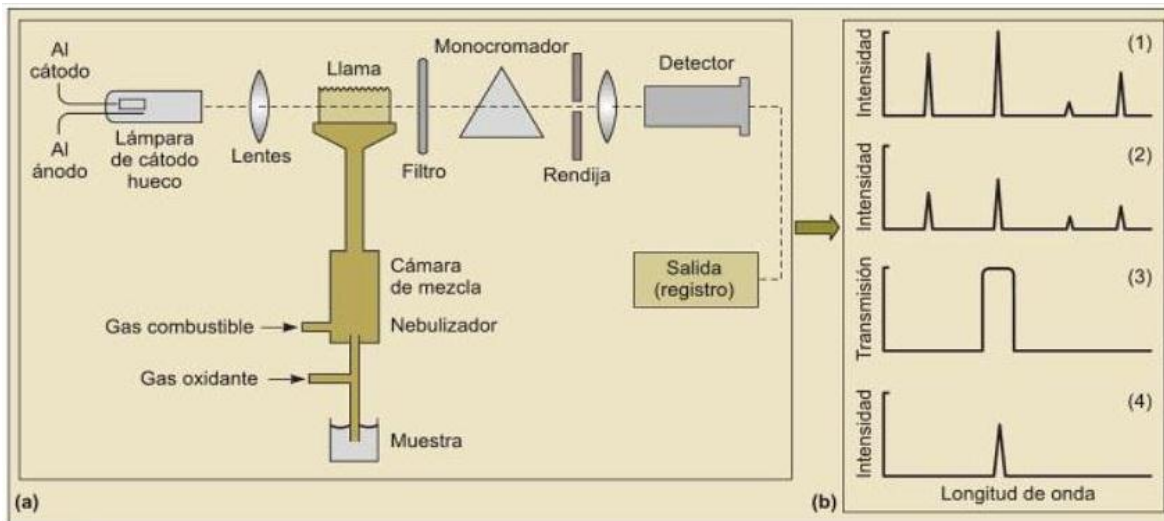
<sup>93</sup> *cf.*, (Rodríguez Martín-Doimeadios & Mancha, 2000, pág. 167)

<sup>94</sup> *cf.*, Espectrometría de absorción atómica, es también conocida como AAS por sus siglas en ingles.

<sup>95</sup> *cf.*, (Walton & Reyes, 1978, pág. 243)

se encuentre en disolución. Se puede considerar que esta técnica se basa en la espectrometría óptica. Se caracteriza por medir la intensidad de absorción o emisión de la radiación en la región visible ultravioleta del espectro. Se trata de una técnica analítica, sensible y precisa que permite analizar a más de 50 elementos<sup>96</sup>.

El principio de la espectrometría de absorción atómica, es la absorción de energía radiante por átomos en estado de relajación. Cuando una sustancia está dispersa como un vapor atómico, posee la propiedad de absorber radiaciones particulares, idénticas en longitud de onda a aquellas que la sustancia puede emitir, como por ejemplo, cuando es calentada. La absorción atómica implica el paso del espectro característico de un elemento a través de una llama en la cual están presentes átomos. Si los átomos son del mismo elemento hay una reducción en la intensidad debida a la absorción de una determinada longitud de onda. La cantidad de luz absorbida depende de la concentración del elemento en el vapor y, por lo general, otros átomos en la llama no interfieren al no existir luz de la longitud de onda que puedan absorber<sup>97</sup>.



**Figura 2. 3. Espectrometría de absorción atómica. (a) Esquema del aparato. (b) Gráfico que ilustra el principio de la absorción atómica<sup>98</sup>.**

El aparato requiere una fuente de luz (lámpara de cátodo hueco) que emite el espectro de líneas de un elemento, una llama para vaporizar la muestra y un fotomultiplicador para

<sup>96</sup> cf., (Carretero León & Pozo Rodríguez, 2007, pág. 110)

<sup>97</sup> cf., *ibis.*, (2007, págs. 110, 111)

<sup>98</sup> cf., *ibis.*, (2007, pág. 112)

medir la radiación transmitida. Un monocromador entre la llama y el detector, evita la interferencia de otras fuentes de luz, funciona como medio de aislamiento de la línea de absorción<sup>99</sup>. En la Figura 2.3a se recoge un esquema de un espectrómetro de absorción atómica<sup>100</sup>.

La lámpara de cátodo hueco es fundamental, ya que suministra la radiación con el cátodo fabricado con el elemento cuyo espectro se requiere, emitiendo las líneas de resonancia cuando, tras el paso de una corriente, el cátodo es bombardeado por iones de gas de relleno, generalmente argón o neón. Las longitudes de onda características del elemento son emitidas una vez que los átomos en estado excitado vuelven al estado de relajación<sup>101</sup>.

En la llama la muestra es atomizada y a través de ella pasa la radiación emitida por la lámpara de cátodo hueco. La temperatura de la llama es importante, ya que deberá permitir que se produzca la disociación de todas las moléculas de la muestra con un mínimo de ionización. Los gases empleados para la llama son generalmente una mezcla de dos, incluyendo aire, acetileno, óxido nitroso, oxígeno e hidrógeno. La mezcla más ampliamente utilizada es la de aire-acetileno, que permite alcanzar temperaturas del orden de 2000 °C. Los gases y las muestras se mezclan en una cámara de nebulización antes de entrar en la llama<sup>102</sup>.

Tras el paso a través de la llama la línea espectral de interés es seleccionada por el monocromador, midiéndose su intensidad antes y mientras la muestra está en la llama es la absorbancia, que se mide o recoge en un sistema de registro adecuado (Fig. 2.3b).

Con anterioridad a las medidas hay que construir una curva de calibración empleando patrones del elemento en varias concentraciones<sup>103</sup>.

## 2.9. Actividad.

La actividad química o concentración termodinámica de una sustancia, físicamente es la cantidad efectiva de un reactivo o producto que participa en la reacción química<sup>104</sup>, en este caso es la concentración de los iones metálicos en solución, ya que de la concentración

---

<sup>99</sup> *cf.*, (Franson, 1992, págs. 3.-18)

<sup>100</sup> *cf.*, (Carretero León & Pozo Rodríguez, 2007, pág. 111)

<sup>101</sup> *cf.*, *ibis.*, (2007, pág. 111)

<sup>102</sup> *cf.*, *ibis.*, (2007, pág. 111)

<sup>103</sup> *cf.*, *ibis.*, (2007, pág. 111)

<sup>104</sup> *cf.*, (Garrels & Christ, 1965, pág. 5)

real que se adiciona de reactivos esa cantidad no reacciona completamente, la cantidad que realmente reacciona es la de la actividad, por lo tanto la actividad química debe ser entendida en el sentido de una concentración corregida<sup>105</sup>.

Para el efecto de las consideraciones termodinámicas generales la influencia de la cantidad de una sustancia  $j$  sobre su potencial químico no debe ser trabajada en términos de concentración sino de actividad química  $a_j$  de esa sustancia. La actividad química  $a$  de la sustancia  $j$  se relaciona con la concentración mediante el coeficiente de actividad  $\gamma_j$ <sup>106</sup>:

$$a_j = \gamma_j C_j \quad (2.5)$$

donde:

$a_j$  = actividad química de  $j$

$\gamma_j$  = coeficiente de actividad de  $j$

$C_j$  = concentración de  $j$

## 2.10. Coeficiente de actividad.

El coeficiente de actividad de una especie se puede considerar como una medida de la efectividad con la que esa especie influye en el equilibrio en el que participa<sup>107</sup>.

El coeficiente de actividad es menor que la unidad, lo que trae como consecuencia que la concentración termodinámicamente efectiva o actividad de la sustancia es, en general, menor que su concentración real, como ya se mencionó en el apartado anterior. Para un soluto ideal (agua pura) el coeficiente de actividad  $\gamma$ , es 1 y entonces la actividad iguala a la concentración<sup>108</sup>.

El coeficiente de actividad es una medida de la desviación respecto al comportamiento ideal, y se relaciona con otros tipos de variables como la constante de equilibrio y la fuerza iónica, ya que para una reacción química del tipo



La forma general de la constante de equilibrio es

<sup>105</sup> *cf.*, (López Forero, 2000, pág. 51)

<sup>106</sup> *cf.*, *ibis.*, (2000, pág. 51)

<sup>107</sup> *cf.*, (Douglas, Stanley, & Holl, 2008, pág. 994)

<sup>108</sup> *cf.*, (López Forero, 2000, pág. 51)



$$K = \frac{A_C^c A_D^d}{A_A^a A_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a [B]^b \gamma_B^b} \quad (2.7)$$

donde

K = constante de equilibrio

a = actividad de la especie de la reacción (A, B, C, D)

[ ] = es la concentración de las especies de la reacción (A, B, C, D)

$\gamma$  = es el coeficiente de actividad de especies de la reacción (A, B, C, D)

Si el coeficiente de actividad fuera 1, el comportamiento sería ideal, y la ecuación quedaría como

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.8)$$

La ecuación (2.7) es la verdadera constante de equilibrio, la ecuación (2.8), o cociente de concentraciones,  $K_c$ , no incluye los coeficientes de actividad. La ecuación (2.7) prevé la influencia de la fuerza iónica en un equilibrio químico, porque los coeficientes de actividad dependen de la fuerza iónica. La concentración tiene que aumentar al aumentar la fuerza iónica, los coeficientes de actividad deben disminuir al aumentar la fuerza iónica<sup>109</sup>.

A fuerza iónica baja, los coeficientes de actividad se aproximan a 1, y la constante de equilibrio termodinámico (ecuación 2.7) se aproxima a la constante de equilibrio “en términos de concentración” (ecuación 2.8). Una manera de medir una constante termodinámica de equilibrio es midiendo el cociente de concentraciones (ecuación 2.8) a fuerzas iónicas cada vez más bajas, y extrapolar a fuerza iónica 0. Muy frecuentemente, las constantes de equilibrio tabuladas no son verdaderas constantes termodinámicas, sino meramente cocientes de concentraciones (ecuación 2.8), medidos en un conjunto determinado de condiciones<sup>110</sup>.

## 2.11. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X, es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la identificación y análisis de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, y es

<sup>109</sup> *cf.*, (Harris, 2007, pág. 153)

<sup>110</sup> *cf.*, *ibis.*, (2007, pág. 153)

una poderosa herramienta de trabajo en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas<sup>111</sup>. Esta técnica ha permitido avanzar en el conocimiento de la estructura íntima de la materia mineral, ya que antes de que existiera, solo se podían utilizar propiedades físicas como la exfoliación, propiedades ópticas y simetría para deducir la estructura interna de los cristales. Así que la difracción de rayos X se utiliza para determinar la estructura cristalina, en base a la relación entre la intensidad de reflexión en cada plano cristalográfico y las coordenadas espaciales de cada átomo<sup>112</sup>.

Los rayos X son capaces de atravesar a los sólidos, y cuando un haz de rayos X atraviesa un cristal, la radiación se dispersa al interactuar con los electrones de los átomos. En este caso, cada capa de átomos reflejará parte de la luz de rayos X. Los haces reflejados en las capas sucesivas de átomos del cristal pueden presentar ondas que en una determinada dirección estén en oposición con las ondas reflejadas por otras capas. Cuando esto ocurre las ondas tienden a anularse mutuamente y se dice que se produce una interferencia destructiva. Si los haces reflejados están en concordancia de fase, se produce una interferencia constructiva y justamente a este fenómeno se le llama difracción de rayos X<sup>113</sup>.

Los rayos X, se producen dentro de un tubo, por medio de electrones que proceden de un filamento calentado que funciona como cátodo, los cuales bombardean un anticátodo de metal que actúa como blanco (Fig. 2.4a). Al sistema es necesario someterlo a una elevada diferencia de potencial, para que los electrones almacenen una alta energía antes del impacto, la radiación resultante sale por una ventana de berilio, y se compone de dos partes (Fig. 2.4b):

- a) La primera es una banda continua de radiación (radiación blanca) originada por los electrones del filamento al convertir su energía cinética en rayos X cuando estos colisionan con los átomos del metal del blanco (anticátodo).
- b) La segunda la forman un conjunto de líneas de intensidad variable, denominadas radiación característica, que representan la energía liberada en el reordenamiento de los electrones orbitales de los átomos del metal del anticátodo, después de la expulsión de uno o más electrones durante el proceso de excitación. Estas líneas

---

<sup>111</sup> *cf.*, (Mingarro Martín, 1996, pág. 297)

<sup>112</sup> *cf.*, (Nieto Taberné, Alegre Carvajal, & Embid García, 1994, pág. 56)

<sup>113</sup> *cf.*, (Mingarro Martín, 1996, pág. 297)

son nombradas con diversos nombres (K, L, M, etc.) dependiendo de la posición de los electrones que intervienen en la reorganización<sup>114</sup>.

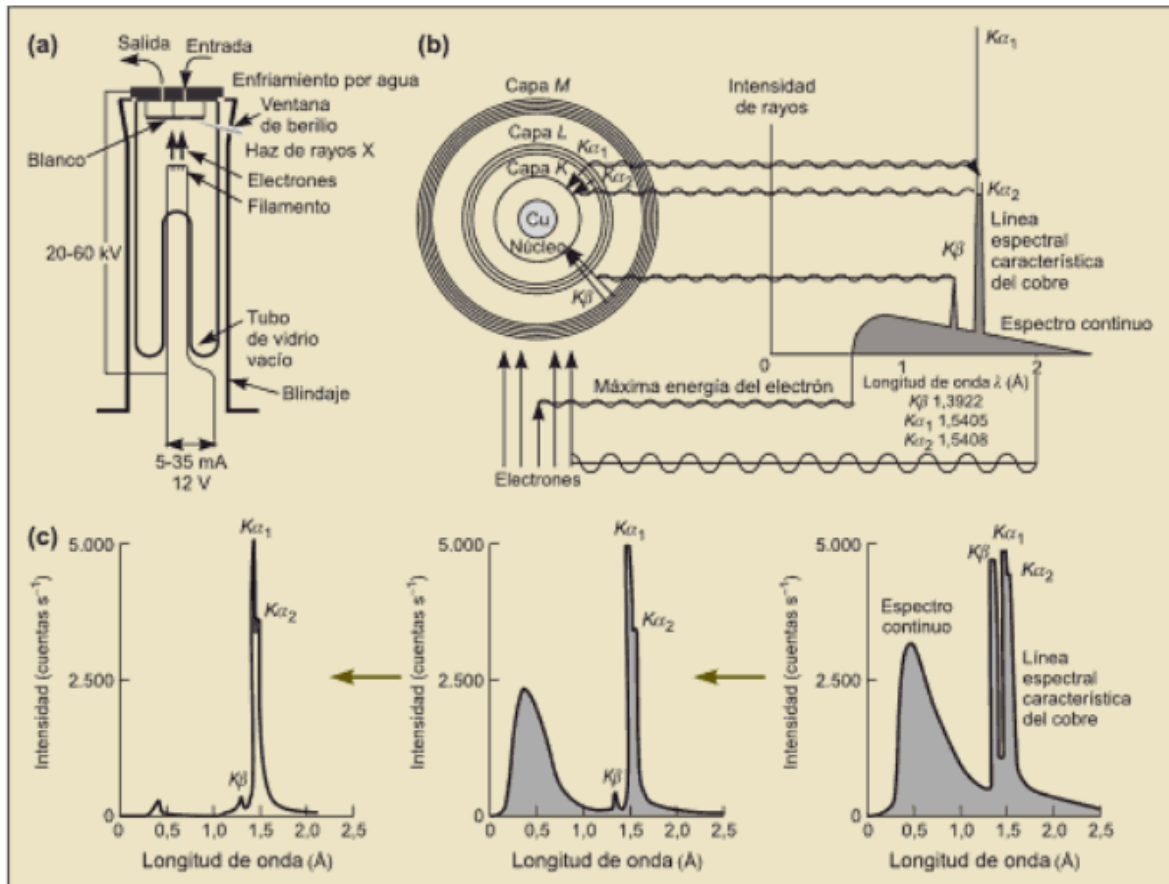


Figura 2. 4. Difracción de rayos X.<sup>115</sup>

El conjunto de líneas obtenidas, va a depender de qué tipo de metal se utilice como anticátodo, los que se utilizan más comúnmente son el cobre y el cobalto, sobre todo el cobre. Para obtener una radiación de rayos X lo más pura posible, es decir con una longitud de onda única, la radiación que sale del tubo de rayos X, pasa a través de un filtro o cristal monocromador (grafito) para reducir o eliminar la radiación continua y las líneas espectrales innecesarias. En el caso de emplearse cobre como metal del ánodo, el filtro es frecuentemente de níquel<sup>116</sup>.

Cualquier especie cristalina produce siempre un diagrama de difracción característico.

<sup>114</sup> cf., *ibis.*, (2007, pág. 85)

<sup>115</sup> cf., (Carretero León & Pozo Rodríguez, 2007, pág. 86)

<sup>116</sup> cf., *ibis.*, (2007, pág. 85)

El diagrama de difracción puede ser considerado, por lo tanto, como la “huella dactilar” de la fase cristalina que lo ha producido, pudiendo ser usado para su inequívoca identificación<sup>117</sup>. No existen dos sustancias que posean patrones de difracción idénticos, sin embargo, algunos compuestos orgánicos complejos, con estructuras similares, pueden presentar patrones de difracción casi idénticos<sup>118</sup>.

## 2.12. Potencial electroquímico.

El potencial electroquímico es una medida de la energía de las especies<sup>119</sup>, un medio eficaz de almacenamiento de energía libre<sup>120</sup>, es una combinación de tensión eléctrica y gradiente de concentración química que conduce al equilibrio<sup>121</sup>. El potencial electroquímico no es una variable nueva, distinta del potencial químico, solamente es un nombre nuevo que utiliza la termodinámica al estudiar a los sistemas electroquímicos, ya que el potencial electroquímico es un concepto más amplio que el del potencial químico<sup>122,123</sup>.

La termodinámica explica que la energía libre de las especies, depende de variables como la temperatura, la presión, la composición pero también del estado electrónico. Por otro lado la mecánica cuántica también menciona que la energía de las especies está en función de los orbitales de los electrones y niveles de energía. En términos de la mecánica cuántica, el potencial electroquímico es definido como el nivel de energía de los orbitales del electrón de la especie que tiene un 50 por ciento de probabilidad de ser ocupada, es decir, al aplicar un potencial cambian los niveles de energía, suben o bajan, y eso es el potencial electroquímico<sup>124</sup>.

Para calcular el potencial electroquímico de una reacción de reducción general, en la que una especie oxidante (Ox) acepta  $n$  electrones para transformarse en una especie reductora (Red)



<sup>117</sup> *cf.*, (Mingarro Martín, 1996, pág. 300)

<sup>118</sup> *cf.*, (Wilches Zuñiga, Ruíz Monsalve, & Hernández Valdivieso, 2007, pág. 414)

<sup>119</sup> *cf.*, *N. de T.*, (Newman & Thomas-Alyea, 2004, pág. 32)

<sup>120</sup> *cf.*, (Berg, Stryer, & Tymoczko, 2008, pág. 418)

<sup>121</sup> *cf.*, (Müller-Esterl, 2009, pág. 58)

<sup>122</sup> *cf.*, (Hernández Ramón & Murcia, 1990, pág. 18)

<sup>123</sup> *cf.*, (Garrido Arilla & Compañ Moreno, 1989)

<sup>124</sup> *cf.*, *N. de T.*, (Newman & Thomas-Alyea, 2004, pág. 32)

Al potencial electroquímico se le relaciona con las actividades de las especies que intervienen en la reacción, y con otras variables termodinámicas, según la ecuación de Nernst<sup>125</sup>:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.10)$$

donde

$E_h$  = potencial electroquímico

$E^\circ$  = potencial estándar<sup>126</sup>

$R$  = constante de los gases ideales 1.987 cal/ mol K

$T$  = temperatura

$n$  = número de electrones involucrados en la reacción

$F$  = constante de Faraday (23060.9 cal/vol mol)

$a_{Ox}$  = actividad de la especie oxidante

$a_{Red}$  = actividad de la especie reductora

El potencial electroquímico  $E_h$ , se confunde a menudo con el potencial REDOX o ORP<sup>127</sup>, aunque el ORP y el  $E_h$  se miden en voltios (mV) y muestran cierta correlación aproximada, se definen de manera muy diferente, y no deben de ser tratados como sinónimos<sup>128</sup>.

### 2.13. Diagramas de Pourbaix Eh-pH.

Las condiciones de óxido-reducción de un sistema se pueden representar gráficamente por medio de un diagrama Eh-pH o diagrama de Pourbaix<sup>129,130,131</sup>, en el que el  $E_h$  (potencial electroquímico) indica la capacidad de un medio de ceder electrones a un agente

<sup>125</sup> *cf.*, *N. de T.* (Garrels & Christ, 1965, págs. 16, 134)

<sup>126</sup>  $E^\circ$  potencial estándar: potencial redox del par oxidante-reductor cuando la actividad de las especies en disolución es 1, es decir, 1 mol l<sup>-1</sup> para las especies solubles y 1 atm para los gases.

<sup>127</sup> *Vid. Infra.*, EL ORP es posible medirlo con electrodos redox sumergidos en la muestra de agua, el tema se menciona más adelante.

<sup>128</sup> *cf.*, *N. de T.* (Suthersan, 2002, pág. 117)

<sup>129</sup> *Vid. Infra.*, Los diagramas Eh-pH fueron elaborados en 1942 por Charlot y más tarde producidos en gran cantidad por el ingeniero en corrosión belga Marcel Pourbaix, quien los utilizó para resumir la química acuosa de los sistemas bastante complejos, por lo que los diagramas Eh-pH son sinónimo de diagramas de Pourbaix.

<sup>130</sup> *cf.*, *N. de T.* (Woods, Doyle, & Society., 1996, pág. 227)

<sup>131</sup> *cf.*, *N. de T.* (Munro Anderson & Crerar, 1993, pág. 470)

oxidante, o de captar electrones de un agente reductor<sup>132,133</sup> (transferencia de electrones en soluciones acuosas<sup>134</sup>), estos diagramas proveen una base termodinámica para entender los campos de estabilidad de fases para especies químicas<sup>135</sup> y determinar las condiciones acuosas de varias especies metal y metal-óxido, donde ocurre la corrosión/disolución del metal, bajo varias condiciones de pH y potencial electroquímico<sup>136</sup>.

Los diagramas de Pourbaix, son una herramienta muy útil para predecir el comportamiento de los metales frente a un cambio en las condiciones ambientales<sup>137</sup>, y muestra importantes áreas para el diseño y análisis de sistemas electroquímicos. Estas áreas son conocidas como pasivación, corrosión e inmunidad, sin embargo, un diagrama de Pourbaix no incluye la velocidad de la corrosión, lo cual es esencial para un estudio cinético<sup>138</sup>.

En la práctica, los diagramas de Pourbaix tienen muchos usos, y son útiles para estudios de cementación, lixiviado de minerales<sup>139</sup>, corrosión, electrolíticos, galvanoplastia, hidrometalurgia, electrolisis, celdas eléctricas y tratamientos de agua, e incluso no solo para las áreas de interés hidrometalúrgico, geológico y geoquímico, sino el interés de su uso ha llegado hasta por ejemplo temas relacionados con la química sanguínea para determinar las condiciones para mantener la salud humana<sup>140</sup>. Una compilación de estos diagramas está disponible en el Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions<sup>141</sup>.

Los diagramas de Pourbaix, están conformados por diferentes tipos de líneas: un par de líneas de trazos, y un grupo de líneas continuas. Las líneas de trazos delimitan la zona de estabilidad del agua en la superficie terrestre, dentro del diagrama Eh-pH, la línea de trazos superior representa el límite máximo de estabilidad del agua, y la línea de trazos inferior representa el límite mínimo de estabilidad del agua, como se muestra en la Figura 2.5, en dónde por encima de la línea de estabilidad, los valores de Eh indican la persistencia de especies oxidadas, mientras que a valores por debajo de la línea de estabilidad persisten las

---

<sup>132</sup> *cf.*, (Seoáñez Calvo & Bellas Velasco, 2000, pág. 163)

<sup>133</sup> *cf.*, (Seoáñez Calvo, 2005, pág. 140)

<sup>134</sup> *cf.*, *N. de T.* (Woods, Doyle, & Society., 1996, pág. 227)

<sup>135</sup> *cf.*, (Porta Casanellas & Lopez Acevedo Reguer, 2003, pág. 408)

<sup>136</sup> *cf.*, *N. de T.* (Ghosh & Ray, 1991, pág. 282)

<sup>137</sup> *cf.*, (Cruz-Guzmán Alcalá, 2007, pág. 55)

<sup>138</sup> *cf.*, (Pérez, 2004, pág. 56)

<sup>139</sup> *cf.*, *N. de T.* (Ghosh & Ray, 1991, pág. 282)

<sup>140</sup> *cf.*, *N. de T.* (Woods, Doyle, & Society., 1996, pág. 227)

<sup>141</sup> *cf.*, (Pérez, 2004, pág. 56)

especies reducidas<sup>142</sup>. A un diagrama con las líneas de estabilidad del agua, también se le conoce como diagrama para el agua y el oxígeno, y su construcción es sencilla, generalmente, las líneas que conforman este diagrama de agua y oxígeno, son superpuestas sobre un diagrama metal agua M-H<sub>2</sub>O para propósitos de comparación<sup>143</sup>.

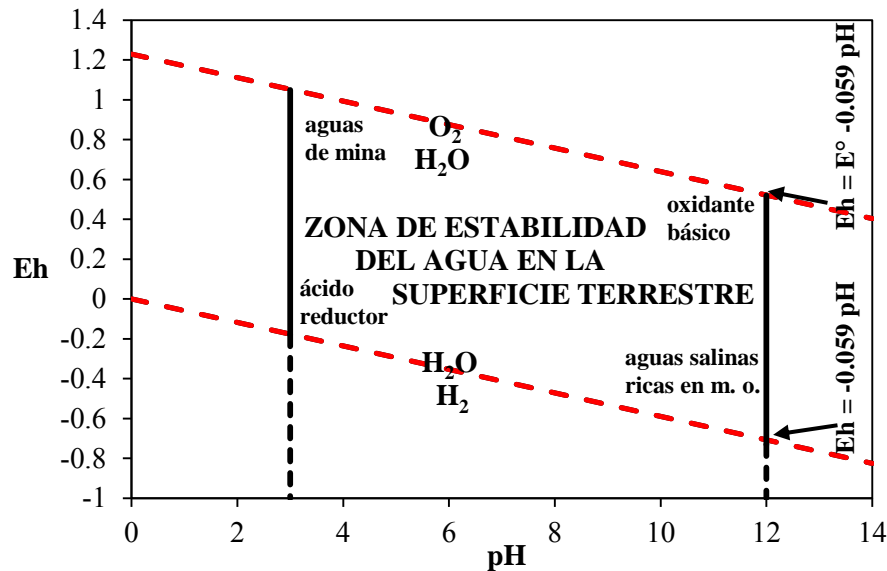


Figura 2. 5. Campos de estabilidad del agua a 25°C expresados en un diagrama Eh-pH<sup>144,145</sup>.

La estabilidad del agua puede ser expresada como una función de las presiones parciales del hidrógeno y oxígeno por medio de la constante de equilibrio de la reacción



A partir de la reacción (2.11), que es la que describe el campo de estabilidad del agua, se van a desprender dos reacciones que describan los límites máximos y mínimos esta zona<sup>146</sup>.

Para calcular el trazo de la línea del límite máximo de estabilidad del agua, se considera una reacción de equilibrio entre el agua y el oxígeno a 1 atmósfera de presión ( $P_{\text{O}_2} = 1$  atmósfera):

<sup>142</sup> cf., (Porta Casanellas & Lopez Acevedo Reguer, 2003, págs. 408, 410)

<sup>143</sup> cf., *N. de T.* (Pérez, 2004, pág. 56)

<sup>144</sup> cf., *ibis.*, (2003, pág. 409)

<sup>145</sup> *Vid. supra.*, Los pH extremos en medios naturales pueden fijarse en 3 y 12, lo que permite establecer la zona de estabilidad de la superficie terrestre en un diagrama Eh-pH, aunque por lo general las líneas verticales a esos pH no se ponen en los diagramas de Pourbaix, solamente las líneas diagonales de trazos.

<sup>146</sup> Ec.Gral.  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ec. límite superior} \quad 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \\ \text{Ec. límite inferior} \quad \text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \end{array} \right.$



entonces se utiliza la ecuación (2.10) para calcular el potencial electroquímico de la reacción

$$E_h = E^\circ + \frac{0.059}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (2.13)$$

donde

$E_h$  = potencial electroquímico

$E^\circ$  = potencial estándar.

tanto  $P_{\text{O}_2}$  como la actividad del agua líquida pura son unitarias,  $P_{\text{O}_2} = 1$ ,  $[\text{H}^+] = 1$ , así que

$$E_h = E^\circ + \frac{0.059}{4} \log [\text{H}^+]^4 \quad (2.14)$$

sustituyendo  $-\text{pH}$  por  $[\text{H}^+]$

$$E_h = E^\circ - 0.059\text{pH} \quad (2.15)$$

por lo tanto, el equilibrio entre el agua y el oxígeno a una presión parcial de 1 atmósfera es una línea recta en una gráfica  $E_h$ - $\text{pH}$ , con una pendiente de  $-0.059$  vol por unidad  $\text{pH}$ , y tiene una intercepción de  $E^\circ$ . Para obtener un valor numérico de  $E^\circ$  para una reacción, la energía libre estándar es obtenida y es sustituida en la ecuación (2.16)

$$E^\circ = \frac{\Delta F^\circ_r}{nF} \quad (2.16)$$

donde  $\Delta F^\circ_r$  es la energía libre estándar de la reacción,  $n$  es el número de electrones involucrados y  $F$  es la constante de Faraday la cual vale 23.06 kcal por volt-gramo equivalente, primero se realiza el cálculo de la energía libre estándar de la reacción  $\Delta F^\circ_r$



$$\Delta F^\circ_{\text{fO}_2} + 4\Delta F^\circ_{\text{fH}^+} - 2\Delta F^\circ_{\text{fH}_2\text{O}} = \Delta F^\circ_r \quad (2.18)$$

donde  $\Delta F^\circ_f$  es la energía libre estándar de formación de cada elemento/compuesto

$$0 + (4 \times 0) - (2 \times -56.69) = +113.4 \text{kcal} \quad (2.19)$$

sustituyendo en (2.16)

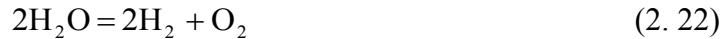
$$E^\circ = \frac{113.4}{4 \times 23.06} = 1.23 \text{volts} \quad (2.20)$$

la ecuación final queda como

$$E_h = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (2.21)$$



Ahora para calcular el trazo de la línea del límite mínimo de estabilidad del agua, nuevamente se parte de la ecuación (2.22)



en este caso la presión parcial del hidrógeno es también fija, ahora se considera una reacción de equilibrio del hidrógeno



esta reacción no incluye el agua líquida, pero su presencia está implícita en el término  $\text{H}^+$ . Sustituyendo los valores en para el cálculo del potencial electroquímico la ecuación es

$$\text{Eh} = \text{E}^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{P}_{\text{H}_2}} \quad (2.24)$$

donde

$[\text{H}^+]$  = actividad del hidrógeno

$\text{P}_{\text{H}_2}$  = presión parcial del Hidrógeno.

sustituyendo  $-\text{pH}$  por  $\log[\text{H}^+]$  y reorganizando

$$\text{Eh} = \text{E}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \text{P}_{\text{H}_2} - 0.059\text{pH} \quad (2.25)$$

al igual que antes, el valor numérico de  $\text{E}^\circ$  se obtiene del cálculo de  $\Delta\text{F}^\circ_r$  y sustituyendo en la relación

$$\text{E}^\circ = \Delta\text{F}^\circ_r / n\text{F} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} 2\Delta\text{F}^\circ_{\text{f H}^+} - \Delta\text{F}^\circ_{\text{f H}_2} &= \Delta\text{F}^\circ_r \\ 0 - 0 &= 0 \\ \text{E}^\circ &= \frac{0}{2 \times 23.06} = 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

entonces  $\text{E}^\circ = 0$ , por lo tanto la ecuación final es

$$\text{Eh} = -\frac{0.059}{2} \log \text{P}_{\text{H}_2} - 0.059\text{pH} \quad (2.28)$$

La Figura 2.5 es el resultado de graficar las ecuaciones (2.21) y (2.28). Las líneas resultantes muestran los límites de equilibrio del agua existente bajo la superficie de la tierra o a las condiciones cerca de la superficie<sup>147</sup>.

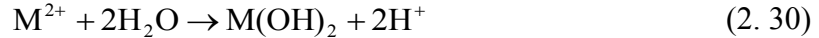
El otro tipo de líneas continuas que conforman un diagrama Eh-pH, son las líneas

<sup>147</sup> cf., *N. de T.*, (Garrels & Christ, 1965, págs. 174-178)

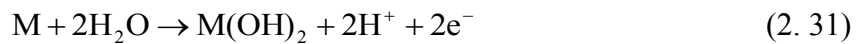
propias del sistema metal agua, y pueden ser horizontales, verticales y oblicuas. Las líneas horizontales corresponden a reacciones que no dependen del pH, como cuando por ejemplo un metal se oxida perdiendo dos electrones:



Las líneas verticales corresponden a reacciones que dependen del pH pero que son independientes del potencial tales como:



Las líneas inclinadas se relacionan con reacciones en las cuales hay un intercambio de electrones y cambio de pH, por ejemplo:



Con estos diferentes tipo de líneas construyendo el plano Eh-pH, el diagrama queda dividido en zonas en la que son termodinámicamente estables distintos productos de la corrosión. En la Figura 2.6 se representa un diagrama de Pourbaix, en donde las líneas horizontales, verticales y oblicuas delimitan las zonas de estabilidad para el metal, sus iones, hidroxidos, etc.

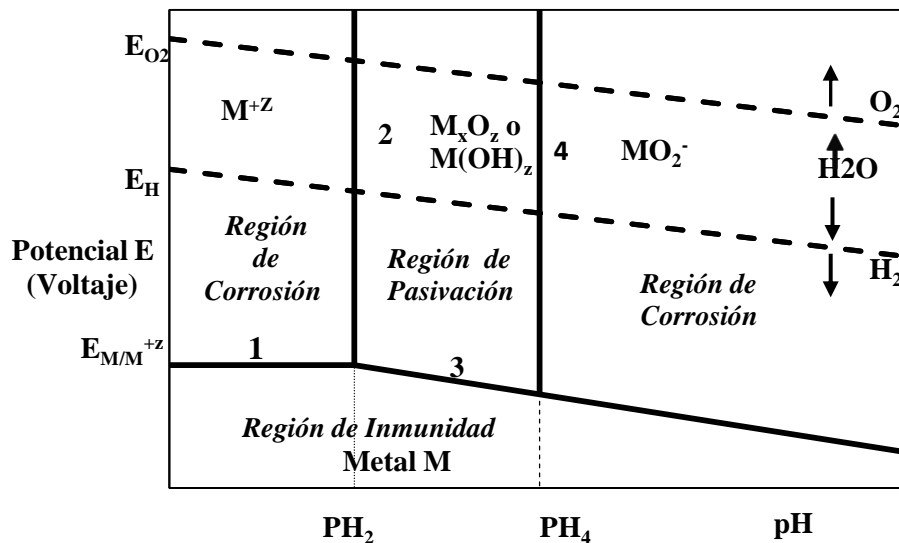


Figura 2. 6. Esquema del Diagrama de Pourbaix para un metal M, agua y oxígeno<sup>148</sup>.

La construcción del diagrama consiste en determinar el potencial electroquímico para las líneas 1 y 3 usando la ecuación de Nernst, y el pH para las líneas 2 y 4 usando la

<sup>148</sup> cf., N. de T., (Pérez, 2004, pág. 59)

constante de equilibrio conocida K. Para simplificar el proceso de la construcción del diagrama ejemplo, se le dará un valor a las actividad del ión metálico ( $a(M^{+z})=10^{-6}$  mol/l). Para identificar a las líneas a calcular, estas se han enumerado en la Figura 2.6, y el procedimiento es el siguiente:

1) Para la Línea Horizontal 1:

su reacción química es



se calcula la constante de equilibrio de la reacción

$$K = \frac{[M^{+z}]}{[M]} = [M^{+z}] \quad (2.33)$$

esta reacción involucra solamente la transferencia de electrones. Así que para calcular el potencial electroquímico se usa la ecuación de Nernst, y sustituyendo  $[M^{+z}]=10^{-6}$  mol/l y  $T=298$  K se convierte en

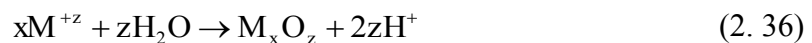
$$E_1 = E^{\circ}_{M/M^{+z}} - \frac{2.303RT}{zF} \log[M^{+z}] \quad (2.34)$$

$$E_2 = E^{\circ}_{M/M^{+z}} - \frac{0.3552}{z} \quad (2.35)$$

El valor para el potencial estándar  $E^{\circ}_{M/M^{+z}}$  es dado por un valor del metal conocido. La ecuación (2.35) grafica una línea horizontal que se muestra en la Figura 2.6 como la línea 1.

2) Para la Línea vertical 2:

Su reacción química es



se calcula la constante de equilibrio de la reacción

$$K = \frac{[H^+]^{2z}}{[M^{+z}]^x} \quad (2.37)$$

Esta reacción involucra solamente a la concentración hidrógeno, arreglando la ecuación la constante de equilibrio para esta reacción queda como

$$\log(K) = 2z \log[H^+] - x \log[M^{+z}] \quad (2.38)$$

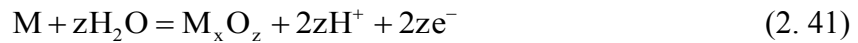
$$\log(K) = -2z(\text{pH}_2) - 6x \quad (2.39)$$

$$\text{pH}_2 = -\frac{1}{2z} [\log(K) + 6x] \quad (2.40)$$

Por lo tanto la línea 2 es una línea vertical, que va sobre el pH resultante y constante, y que corta con la línea 1, como se muestra en la Figura 2.6. Debe mencionarse que el óxido  $M_xO_z$  puede ser reemplazado por un hidróxido metálico  $M(OH)_2$  o  $M(OH)_3$  dependiendo del caso del metal. Así que la ecuación 2.36 se debe de balancear de acuerdo al compuesto del que se trate.

3) Para la Línea inclinada 3:

su reacción química es



haciendo los cálculos para obtener la constante de equilibrio, esta queda como

$$K = [H^+]^{2z} \quad (2.42)$$

Esta reacción involucra tanto al hidrógeno como a electrones transferidos. Entonces, la ecuación de Nernst se convierte en

$$E_3 = E^\circ_{M/M_xM_z} - 0.0592(\text{pH}) \quad (2.43)$$

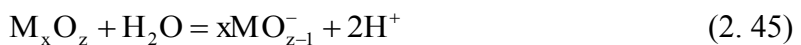
El potencial estándar  $E^\circ_{M/M_xM_z}$  debe ser un valor conocido. En la Figura 2.6, la línea 2 y la línea 3 intersectan a un valor de pH resultante de la ecuación (2.40). Por encima de este pH, sucede un proceso de pasivación sobre la superficie del metal de acuerdo a la siguiente reacción



donde  $M_xO_z$  es un compuesto en película pasiva. Esta reacción se invierte por debajo del pH dado por la ecuación (2.41).

4) Para la Línea vertical 4:

su reacción química es



haciendo sustituyendo valores para obtener la constante de equilibrio, esta queda como

$$K = a(H^+)^2 a(MO_{z-1}^-)^x \quad (2.46)$$

dándole un valor al compuesto en solución  $[MO_{z-1}^-] = 10^{-6} \text{ mol/l}$  en la ecuación anterior, (para fines prácticos) la ecuación se va desarrollando así

$$\log(K) = 2 \log a(H^+) + x \log a(MO_{z-1}^-) \quad (2.47)$$

$$\log(K) = -2(\text{pH}_4) - 6x \quad (2.48)$$

resolviendo para despejar el pH

$$\text{pH}_4 = -0.5[6x + \log(K)] \quad (2. 49)$$

por lo tanto, una línea vertical 4 es dibujada a este valor de pH 4<sup>149</sup>.

#### 2.14. Conductancia.

En términos prácticos, la conductancia es la facilidad que un material ofrece al paso de la corriente eléctrica entre dos puntos, es decir, la inversa de la resistencia<sup>150</sup>, por lo que:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{\Delta V} \quad (2. 50)$$

donde

G = conductancia

R = resistencia

$\Delta V$  = diferencia de potencia

La unidad de conductancia se llama siemens, S, de forma que:

$$S = \frac{1}{\Omega} = \Omega^{-1} \quad (2. 51)$$

Para un conductor electrolítico, la conductancia G es una propiedad que depende de la naturaleza del electrólito y de las características geométricas de la celda utilizada, como es el área de los electrodos, A, y la distancia entre ambos, L. Así que para evitar este problema, de tener que contemplar más variables de cálculo, en vez de utilizar la conductancia, se mide la conductividad,  $\sigma$ , que es una propiedad que solo depende del tipo de electrólito escogido<sup>151</sup>.

#### 2.15. Conductividad.

Conductividad es la cualidad de conductivo (que tiene la virtud de conducir). Se trata de una propiedad física que tienen los cuerpos capaces de conducir la electricidad o el calor. La conductividad eléctrica, por lo tanto, es la capacidad de los cuerpos que permiten el paso de la corriente eléctrica a través de sí mismos. Esta propiedad natural está vinculada

<sup>149</sup> cf., *N. de T., ibis.*, (2004, págs. 59-61)

<sup>150</sup> cf., (Mujal Rosas, 2010, pág. 27)

<sup>151</sup> cf., (Andrés Cabreerizo, Barrio, & Antón, 2008, págs. 122, 123)

a la facilidad con la que los electrones pueden atravesarlo y resulta inversa a la resistividad.

Como ya se mencionó en el subtema anterior, la conductancia se utiliza para denominar una magnitud cuyas dimensiones son  $[\text{resistencia}]^{-1}$ , mientras que el término conductividad corresponde a la relación entre la intensidad de la corriente y el gradiente de potencial (intensidad de campo), por lo que se trata de una magnitud con las dimensiones  $[\text{resistencia}]^{-1}[\text{longitud}]^{-1}$ <sup>152</sup>.

La conductividad se define mediante la ecuación:

$$\sigma = G \cdot \frac{L}{A} \quad (2. 52)$$

donde

$\sigma$  = conductividad

G = conductancia que depende de la naturaleza del electrolito y de las características geométricas de la celda utilizada:

A = área de los electrodos

L = distancia entre ambos electrodos

y su unidad en el SI es:

$$S \cdot \frac{m}{m^2} = S \cdot m^{-1} \quad (2. 53)$$

El valor de la conductividad de una disolución es un indicador para la medida de su concentración. Así, el agua pura prácticamente no conduce la corriente eléctrica, sin embargo el agua que contiene sales disueltas es un conductor eléctrico.

En la mayoría de las disoluciones acuosas, cuanto mayor sea la cantidad de electrolito disuelto, mayor es la conductividad y este efecto continúa hasta que la disolución esté tan llena de iones, que se restrinja la libertad de sus movimientos, y haga que la conductividad disminuya en lugar de aumentar a partir de un valor crítico de la concentración de la solución<sup>153</sup>.

En el anexo D, Tabla D.5 se presentan los valores de conductividad del agua y algunas disoluciones con el objeto de mostrar el efecto que tiene la concentración de la solución en la conductividad.

<sup>152</sup> cf., (Avery & Shaw, 1987, pág. 15)

<sup>153</sup> cf., (Andrés Cabreerizo, Barrio, & Antón, 2008, pág. 123)

## 2.16. Potencial de Oxido-Reducción (ORP).

El ORP o también llamado potencial de óxido-reducción o potencial redox de una solución, es un potencial, una medida de su habilidad electroquímica para hacer a los átomos o moléculas perder/transferir electrones desde el oxidante hasta el reductor electrones<sup>154,155</sup>, o bien, es una medida de las cargas positivas o negativas sobre las moléculas oxidadas o reducidas en el agua, dada en unidades de milivoltios (mV). Con igual número de cargas positivas que negativas es potencial redox es cero; con más moléculas reducidas el ORP es negativo; con más moléculas oxidadas el ORP es positivo. Con un bajo nivel de oxígeno disuelto, el potencial redox tiende a convertirse en negativo, pero con suficiente oxígeno, tiende a mantenerse positivo<sup>156</sup>.

El potencial de óxido-reducción puede ser definido como una medición cuantitativa de la energía de oxidación<sup>157</sup>, y es utilizado como una medición cualitativa del estado de oxidación en los sistemas de tratamiento de aguas<sup>158</sup>, y se cuenta con la referencia de algunos estándares<sup>159</sup>. En un ambiente muy oxidante la actividad de electrones es baja y en un ambiente muy reductor la actividad de electrones es alta. La actividad de los electrones es caracterizada por usar la notación de “p” minúscula (solo como en pH).

$$pe = -\log[e^-] \quad (2.54)$$

donde

pe = actividad relativa de los electrones

$[e^-]$  = concentración de electrones

El pe es una magnitud adimensional análoga a la expresión pH, utilizada para describir la actividad del protón o ión hidrógeno. El pe de una solución mide su tendencia oxidante o reductora. El pe de la superficie del agua a pH 7, en equilibrio con oxígeno atmosférico, es calculado a ser 13.6. Una escala equivalente a pe es la escala Eh, la cual es expresada en volts y se basa en la determinación de la actividad de los electrones usando métodos electroquímicos. En temperaturas típicas de los medios ambientes naturales:

<sup>154</sup> cf., *N. de T.*, (Water Environment Federation)

<sup>155</sup> cf., *N. de T.*, (Salvato, Nemerow, & Agardy, 2003, pág. 318)

<sup>156</sup> cf., *N. de T.*, (Tucker, 1998, pág. 72)

<sup>157</sup> cf., *N. de T.*, (Mather, 1969, pág. 353)

<sup>158</sup> cf., *N. de T.*, (Salvato, Nemerow, & Agardy, 2003, pág. 318)

<sup>159</sup> cf., *N. de T.*, (Mather, 1969, pág. 353)

$$E_h = \frac{pe}{16.7} \quad (2.55)$$

donde

$E_h$  = potencial electroquímico esta en volts

pe = actividad relativa de los electrones<sup>160</sup>.

En los procesos de ORP se da un fenómeno durante el intercambio de electrones, y este es que cuando el oxígeno es empobrecido en un lugar en donde no puede o no está siendo re-oxigenado, algunos elementos conseguirán el oxígeno de otros elementos y así cambiarán su naturaleza<sup>161</sup>. El ORP depende de las concentraciones de todos los reactantes envueltos, por lo que no es práctico relacionar esta medición a la concentración de un solo componente de la reacción. Ya que la medición depende de la concentración de todos los oxidantes y reductores<sup>162</sup>. La estabilidad de los estados de oxidación de los elementos más pesados, puede ser investigada por medio de experimentos de ORP<sup>163</sup>

### 2.17. Selectividad.

Cuando se habla de separar iones diferentes que se encuentran en solución existe un término frecuentemente usado que es la “selectividad”, la importancia que tiene radica en poder separar la especie iónica elegida aunque se encuentre inmersa en una mezcla de especies diferentes. Existen varios trabajos que han mencionado la selectividad como parte de su estudio pero sin embargo, no se realizan estudios al respecto y tampoco se realizan estudios cinéticos de las reacciones<sup>164</sup>; existen también otros trabajos en los que se trabaja con diferentes iones y se nota en los resultados que unos iones se separan mejor que otros a pesar de que tienen la misma valencia (patrón de selectividad) pero no se analiza el porqué unos fueron más selectivos que otros<sup>165</sup>; incluso hay trabajos en donde se habla del uso de modelos matemáticos basados en la termodinámica que predicen la velocidad de separación del ión metálico y los coeficientes de selectividad entre dos iones de la misma carga<sup>166</sup>; el

<sup>160</sup> cf., *N. de T.*, (Suthersan, 2002)

<sup>161</sup> cf., *N. de T.*, (Mosig & Fallu, 2004, pág. 55)

<sup>162</sup> cf., *N. de T.*, (Liptak, 2006)

<sup>163</sup> cf., *N. de T.*, (Schwerdtfeger, 2004, pág. 57)

<sup>164</sup> cf., *N. de T.*, (Cundeve, Stafilov, Zendelovska, & Pavlovska, 2002)

<sup>165</sup> cf., *N. de T.*, (Hobo, Yamada, & Suzuki, 1986)

<sup>166</sup> cf., *N. de T.*, (Liu & Doyle, 2001)



autor menciona que se pueden tener altas recuperaciones con una tensión superficial baja, pero dice que no se sabe cómo se relaciona la tensión superficial con la selectividad y al final del trabajo se concluye con que basado en la tensión superficial el modelo no predice acertadamente la selectividad en la captura de especies.

Por otra parte, existen investigaciones que recopilan la información disponible acerca de la selectividad<sup>167</sup> que mencionan que existen patrones o mecanismos de selectividad en la captura de especies solubles, como son:

- la valencia de los metales base (entre mayor sea la valencia de un elemento, mayor es la selectividad para aquellas especies sobre otros iones con valencia más baja)
- el radio iónico (el elemento de mayor radio iónico es más selectivo que uno de menor radio iónico), e incluso
- la tensión superficial del medio (que predice la selectividad para elementos con la misma valencia)<sup>168</sup>

pero con la conclusión final de que no hay conocimiento científico sobre los mecanismos que rigen la selectividad. Sin embargo considerando estos parámetros, en especial el radio iónico para el caso de los metales Cu, Ni y Pb<sup>169</sup>, se podría predecir que el orden de selectividad es  $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ .

Hay otros trabajos también que mencionan que la selectividad está en función de la composición de la superficie y la fuerza iónica y presentan una interpretación de selectividad basada en variaciones sobre consideraciones mecánicas estáticas de iones absorbidos sobre sitios con diferentes grados de movilidad<sup>170</sup>, por otro lado, también se dice que se ha observado que el coeficiente de selectividad es independiente de la composición de la solución, del exceso de superficie, y del tipo del grupo de la cabeza del surfactante<sup>171</sup>. Así mismo, la selectividad de un intercambiador iónico por algunos contraiones que compiten se puede describir por dos parámetros, lo cual es la meta de la teoría a describir, son la constante de selectividad  $k$ , definida en términos de actividades

---

<sup>167</sup> *cf.*, N. de T., (Doyle, 2003)

<sup>168</sup> *cf.*, N. de T., *ibis.*, (2003)

<sup>169</sup> En la Tabla D.6 del anexo D se incluyen los datos atómicos que influyen en la selectividad de los metales cobre, níquel y plomo, número atómico, peso atómico, valencia, radio atómico y radio iónico para fines comparativos.

<sup>170</sup> *cf.*, N. de T., (McBride, 1979)

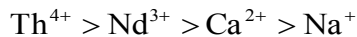
<sup>171</sup> *cf.*, N. de T., (Morgan, Napper, Warr, & Nicol, 1994)

termodinámicas, y el coeficiente de selectividad convencional  $K$ , definido en términos de concentraciones<sup>172</sup>.

Una consideración importante al determinar la posibilidad de una reacción de intercambio, es la preferencia observada de ciertas resinas por ciertos iones que poseen unas características de carga similares. El que un equilibrio sea favorable para un sistema iónico determinado depende mayormente de la selectividad de la resina. Para determinar si una resina es adecuada en una aplicación específica, se consultan las selectividades de las resinas comerciales disponibles. En algunos casos, es posible sintetizar resinas con grupos activos altamente selectivos por ciertos iones. Para una serie de aniones típicos encontrados en los tratamientos de aguas y aguas residuales, podría esperarse el orden de preferencia siguiente:



De una forma similar, para una serie de cationes,



La preferencia para contraiones de elevada carga aumenta con la dilución del electrólito externo y es más fuerte para resinas de elevada molaridad interna. Este fenómeno se explica por medio de la teoría de Donnan<sup>173</sup>.

---

<sup>172</sup> *cf.*, N. de T., (Morgan, Napper, & Warr, Thermodynamics of Ion Exchange Selectivity at Interfaces, 1995)

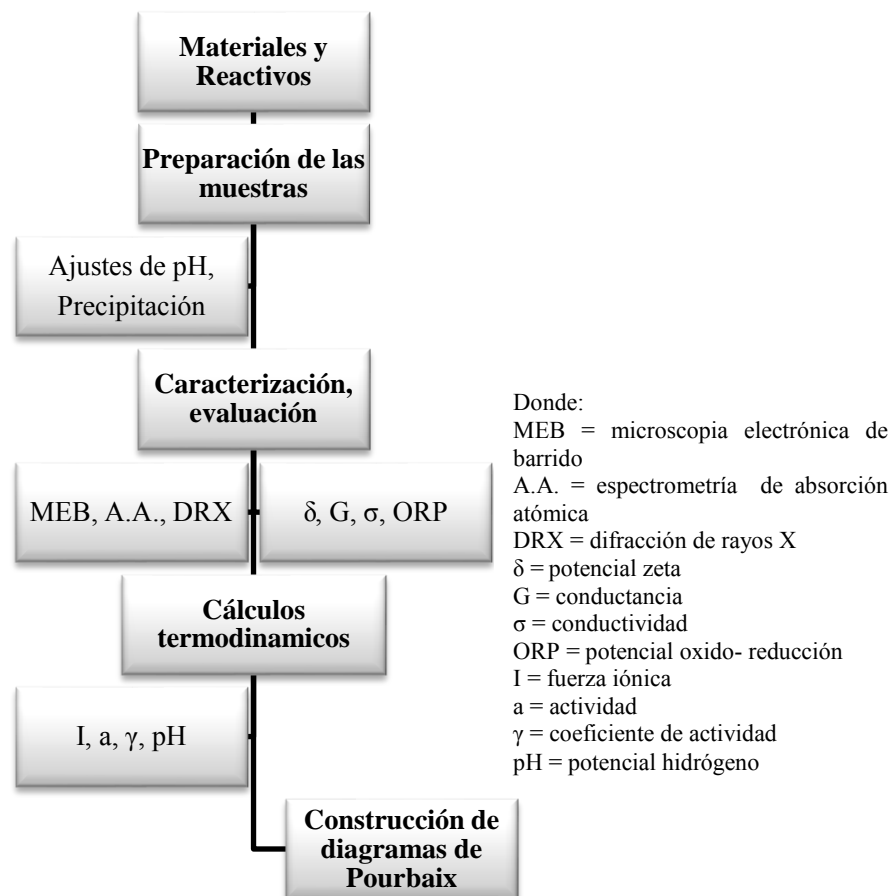
<sup>173</sup> *cf.*, (Weber, 2003, págs. 287, 288)

## Capítulo III

### Desarrollo Experimental

#### 3. Introducción.

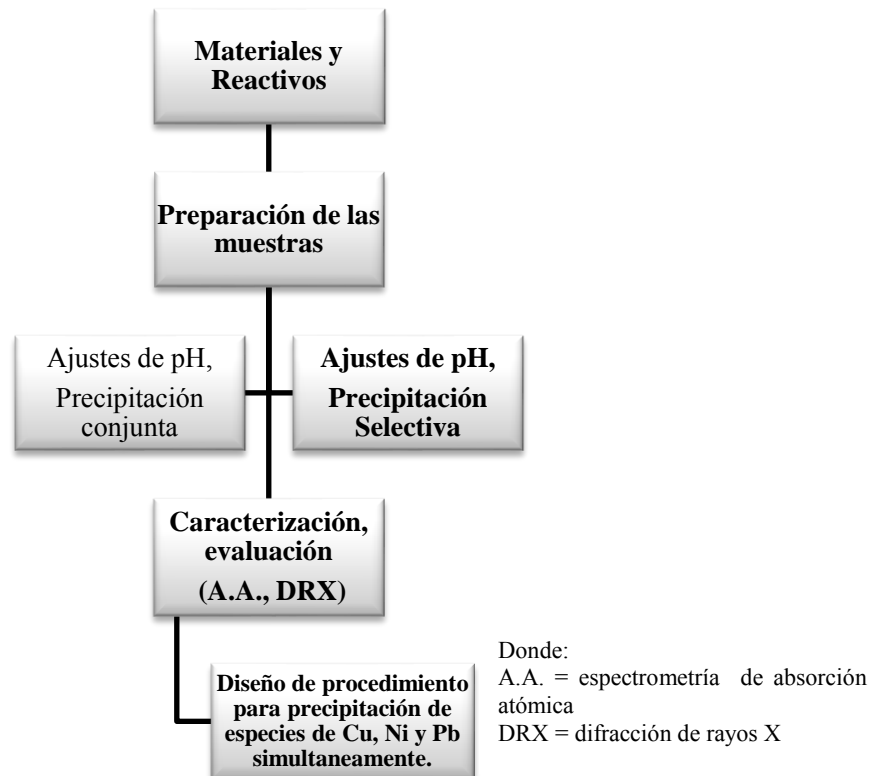
En el presente capítulo se mencionará la metodología experimental que se llevó a cabo para desarrollar los sistemas de estudio Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O. En la Figura 3.1 se muestra a manera de diagrama, la secuencia del procedimiento para llegar al estudio de cada uno de los sistemas anteriormente mencionados.



**Figura 3. 1. Diagrama de flujo del procedimiento de la preparación, caracterización y análisis de las muestras de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O Y Pb-H<sub>2</sub>O.**

A partir de los resultados obtenidos del análisis de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O Y Pb-H<sub>2</sub>O, se desarrolló la segunda etapa del proyecto de investigación, que consistió en preparar muestras de un sistema que conjuntamente incluyera a los tres metales Cu, Ni y Pb, es decir

el sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O, el cual se preparó de dos formas diferentes (Fig. 3.2), la primera realizando una precipitación conjunta y la segunda realizando una precipitación selectiva como se menciona a más detalle en las secciones 3.12 y 3.13.



**Figura 3. 2.** Diagrama de flujo del procedimiento de la preparación, caracterización y análisis de las muestras del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O.

### 3.1. Materiales y reactivos.

Para la preparación de las muestras de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O, se utilizaron las sales sulfato de cobre CuSO<sub>4</sub> al 98% de pureza\*, sulfato de níquel hexahidratado NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O al 98% de pureza\*, nitrato de plomo Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> al 99% de pureza\*<sup>174</sup>, la elección del uso de estas sales se debe a que son sales muy solubles en agua y facilitan la disociación de los iones Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>. En el caso del cobre y del níquel se utilizaron sulfatos, y en el caso del plomo se utilizó un nitrato en vez de un sulfato como con los otros sistemas, esto es debido a que la sal nitrato de plomo Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es muy soluble en agua a diferencia de la sal sulfato de plomo PbSO<sub>4</sub>, la cual no es tan soluble en agua.

\*<sup>174</sup> \*Reactivos Analíticos marca “Alyt”.

Para modificar los pH de las muestras, se utilizaron soluciones diluidas al 1 y 5 % de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  e hidróxido de potasio KOH para preparar las soluciones ácidas y básicas respectivamente. Aparte de las sales y los modificadores de pH no se utilizaron reactivos adicionales; las soluciones se prepararon con agua destilada. Ya para la preparación de la muestra se hizo uso del material común de laboratorio como lo son vasos de precipitados, matraces, probetas, entre otros; y para mantener las muestras se utilizaron vasos de plástico.

### 3.2. Preparación de las soluciones de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O.

Se prepararon soluciones con 40 ppm en un litro de agua de los metales Cu, Ni y Pb para sus respectivos sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O, utilizando las sales ya mencionadas. Dicho litro de solución se dividió en 6 muestras distintas de 166 ml cada una, para a cada muestra llevarla a un pH distinto de las demás, los pH asignados fueron 3, 5, 7, 9, 11 y 13; esto con el fin de establecer el rango de pH donde ocurre la coexistencia de las fases acuosa y precipitada. Para disminuir los valores de pH se utilizaron las soluciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) mientras que para incrementar los valores de pH se adicionaron las de hidróxido de potasio (KOH).

Una vez ajustado el pH de cada muestra, en el caso de las que forman precipitados, estos empezaban a observarse en la solución y al dejárseles un tiempo aproximado de 24 horas en reposo, los precipitados sedimentaban por sí mismos (para ejemplificar, en la Figura 3.3 se aprecian las muestras del sistema Cu-H<sub>2</sub>O a los diferentes pH, y en algunas de ellas se aprecian claramente los sólidos ya sedimentados).



Figura 3. 3. Muestras preparadas del sistema Cu-H<sub>2</sub>O.

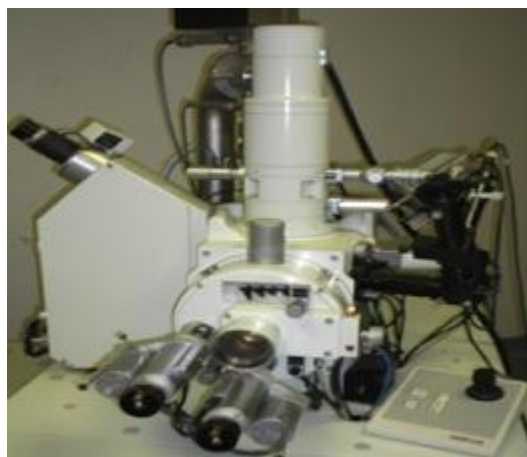
Posteriormente las muestras fueron decantadas para separar los sólidos de la solución,

así como también las soluciones fueron centrifugadas para terminar de separar los sólidos que aun no sedimentaban y analizar únicamente la solución sin sólidos por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica; los sólidos fueron secados al sol para evitar posibles reacciones de transformación, y posteriormente fueron analizados por las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

Para el caso de las muestras a las que se les midió el potencial zeta, se extrajeron muestras más pequeñas de 20 ml que contuvieran tanto la fase líquida como la sólida para poder realizar las mediciones. Particularmente las muestras para las mediciones de conductancia, conductividad y ORP se prepararon en la celda de conductividad, también incluyendo ambas fases líquida y sólida.

### **3.3. Caracterización de especies sólidas de cobre, níquel y plomo de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O por la técnica de microscopia electrónica de barrido.**

Una vez que se prepararon las muestras de cada uno de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O, con 40 ppm de concentración inicial de metal en solución para cada sistema, dentro de la escala de pH en algunas muestras se notó visualmente la precipitación y en algunas otras no se observó precipitación; a las muestras que se les observó precipitados se les extrajeron los sólidos, para secarlos y ya secos fueron analizados en el microscopio electrónico de barrido (Fig. 3.4.).



**Figura 3. 4. Microscopio electrónico de barrido.**

En dicho equipo se les realizó microanálisis para detectar los elementos presentes en la muestra y se les realizó mapeo para ver la distribución de los mismos.

### 3.4. Caracterización de especies sólidas de cobre, níquel y plomo de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O por la técnica de difracción de rayos X.

Después de la preparación de las muestras de cada uno de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O con 40 ppm de concentración inicial de metal en solución para cada sistema, como la forma en que se prepararon las muestras fue la misma para el análisis por MEB que para el análisis por DRX, igualmente no todas las muestras precipitaron; a las muestras que si precipitaron se les extrajo los sólidos y se secaron para después caracterizarlos por la técnica de difracción de rayos X (Fig. 3.5.), esto con el propósito de observar y caracterizar las diferentes posibles fases que se forman, así como también observar la transformación que sufren al cambiar el pH del sistema.



Figura 3. 5. Difractómetro de rayos X.

Como se mencionó anteriormente las muestras se prepararon a pH de 3, 5, 7, 9 y 11 para los tres sistemas inicialmente, pero a razón de que en el sistema Cu-H<sub>2</sub>O se observaron diversas fases y se quería notar el rango más cerrado de pH al que se llevaba a cabo la transformación, fue entonces que se prepararon muestras también a pH de 6, 6.5, 7.5, 8, 8.5, 9.5, 10 y 10.5 para establecer la distribución de las fases. Los difractogramas de los tres sistemas se muestran en los anexos H, I y J. Los resultados de esta caracterización fueron fundamentales, ya que una vez detectadas las fases que se formaron a los diferentes pH, se hicieron los cálculos termodinámicos con la información específica para cada fase detectada y con ello elaborar las líneas de los diagramas de Pourbaix para cada uno de los sistemas.

De los resultados de la identificación por DRX, de los precipitados en los tres sistemas metal-agua anteriores (como se mencionará más adelante en el capítulo de resultados y

discusión), se observa que más propiamente se deben de establecer los sistemas como Cu-S-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-C-H<sub>2</sub>O, por lo que en posteriores apartados en el siguiente capítulo se hará referencia a estos sistemas de esta forma.

### **3.5. Cuantificación de iones metálicos en los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O por la técnica de absorción atómica.**

La preparación de las muestras de cada uno de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O con 40 ppm de concentración inicial de metal en solución para cada sistema, se realizó de la misma forma que ya se mencionó anteriormente como en las muestras a analizar por MEB y DRX, pero a diferencia de aquellas muestras en este caso para analizar a los iones en solución por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, lo que se analizó fue la solución sin precipitados o sólidos de cada sistema. Para ello, se decanto la mayor cantidad de sólidos a las muestras que precipitaron, y posteriormente las muestras se sometieron a centrifugación para eliminar por completo a los posibles sólidos que se mantenían suspendidos y aún no había sedimentado en la solución, esto con el objeto de que solamente se cuantificaran los iones en solución y los precipitados no causaran posibles interferencias y lecturas erróneas al realizar las cuantificaciones de las soluciones en el equipo de absorción atómica; una vez que a las soluciones se les quitó los sólidos, estas fueron analizadas por el equipo de absorción atómica para hacer las cuantificaciones de los iones en solución.

Los resultados de esta cuantificación fueron fundamentales para determinar después de variar los pH de las soluciones, qué cantidad de las 40 ppm de metal inicial en solución pasó a formar parte de las especies precipitadas y qué cantidad de iones en ppm sigue quedando en solución aún después de que se presenta la precipitación de las especies. Este tema es fundamental ya que a ciertos pH las especies metálicas se encuentran totalmente en solución y en otros pH las especies precipitan al 100% en la solución.

Por otro lado, también esta información fue fundamental para desarrollar los cálculos termodinámicos de los sistemas, ya que a partir de los datos de concentración se realizaron cálculos de fuerza iónica, actividad y coeficiente de actividad para las diferentes especies de los sistemas (anteriormente determinadas por DRX).

La forma en que se realizan las cuantificaciones en el equipo de absorción atómica



(Fig. 3.6), es primeramente elaborando una curva de calibración con la ayuda de patrones estándares de calibración con concentraciones conocidas en 1, 5, 10 y 15 ppm de los iones que se quieren analizar (en este caso específico de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  para cada uno de los sistemas en cuestión), las mediciones que se hagan de las muestras serán medidas respecto a esta curva de calibración.



**Figura 3. 6. Equipo de espectrometría de absorción atómica (EAA). Perkin Elmer 3100.**

Para la preparación de los patrones, se prepararon soluciones patrón de concentraciones conocidas de metal en agua con una matriz similar a la de las muestras. Se utilizaron patrones que analizaron las concentraciones de las muestras dentro del intervalo de trabajo del método. Las soluciones patrón de reserva pueden obtenerse de diversas fuentes comerciales. Se pueden preparar también utilizando materiales de referencia<sup>175</sup>.

Para la preparación del patrón de Cobre se disuelve 0.100 g de metal cobre en 2 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, posteriormente se diluye con agua hasta 100 ml (se obtiene una solución de 1000 ppm); de esa solución se extraen 10 ml y se afora a 100 ml; esa solución contiene 100 ppm, así que de ella se extraen 1, 5, 10 y 15 ml separadamente y se aforan individualmente a 100 ml para obtener los patrones de 1, 5, 10 y 15 ppm respectivamente.

Para la elaboración del patrón de Níquel se disuelve 0.100 g de metal de níquel en 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, posteriormente como en el caso del cobre se diluye con agua

---

<sup>175</sup> Los materiales de referencia del National Institute of Standards and Technology de los Estados Unidos, (NIST, antes National Bureau of Standards)

hasta 100 ml; de esa solución se extraen 10 ml y se afora a 100 ml; esa solución contiene 100 ppm, así que de ella se extraen 1, 5, 10 y 15 ml separadamente y se aforan individualmente a 100 ml para obtener los patrones de 1, 5, 10 y 15 ppm respectivamente.

Para la preparación de los patrones de Plomo se disuelve 0.1598 g de nitrato de plomo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , en una cantidad mínima de  $\text{HNO}_3$  1+1, se añaden 10ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se diluyen con agua hasta 100 ml; de esa solución se extraen 10 ml y se afora a 100 ml; esa solución contiene 100 ppm, así que de ella se extraen 1, 5, 10 y 15 ml separadamente y se aforan individualmente a 100 ml para obtener los patrones de 1, 5, 10 y 15 ppm respectivamente<sup>176</sup>. Una vez teniendo los patrones preparados, se analizan las muestras en el equipo de absorción atómica.

### 3.6. Potencial zeta ( $\zeta$ ) de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O.

Como ya se mencionó en la sección 3.2, las soluciones se prepararon con 40 ppm de concentración inicial de metal en solución para los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O, se les varió el pH y sin haberseles extraído los sólidos de la solución se tomaron muestras menores de 20 ml de cada una de las muestras para analizarlas en el equipo de potencial zeta (Fig. 3.7). Los modificadores de pH fueron los mismos anteriormente mencionados  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{KOH}$ , así como también se uso de la misma agua destilada, esto con el propósito de que las muestras estuvieran preparadas bajo las mismas condiciones de todas las demás.



Figura 3. 7. Equipo de potencial zeta.

<sup>176</sup> cf., (Franson, 1992, págs. 3-22)

Como el potencial zeta se mide a sólidos en un medio acuoso, es por ello que solo se les analizó con esta técnica a las muestras que formaron precipitados, y a las que no formaron precipitados no fue posible medirles el potencial zeta. La intención de realizar mediciones de potencial zeta fue con el propósito de encontrar los puntos isoeléctricos de las partículas, los cuales se dan cuando las partículas tienen carga cero o muy cercana a cero y esto favorece la aglomeración de las partículas ya que no existen cargas iguales que las hagan repelerse, y la aglomeración es una condición deseable que presenten los precipitados para facilitar su extracción de las soluciones.

### 3.7. Fuerza iónica para los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O.

La fuerza iónica no se midió experimentalmente, esta se calculó termodinámicamente con los resultados experimentales obtenidos del análisis por absorción atómica de las muestras a diferentes pH de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O Y Pb-H<sub>2</sub>O. La manera en la que se realizan los cálculos es la siguiente: se toman en cuenta todas las concentraciones de todos los iones que participan en la solución y se transforman a valores molales, además se considera el valor absoluto de las cargas de los iones y esos datos se utilizan para introducirlos en la fórmula<sup>177</sup>:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (3.1)$$

donde

I = fuerza iónica

$m_i$  = molalidad del ión "i"

$z_i$  = carga del ión "i" en la solución,

se realiza la sumatoria de todos los iones, positivos y negativos. Los datos de los cálculos de estos sistemas se muestran en los anexos K, L y M.

La intención principal de obtener los valores de fuerza iónica fue obtener todos los datos necesarios para calcular los demás valores como lo son coeficiente de actividad y actividad, ya que para llegar a los datos que permitan elaborar un diagrama de Pourbaix se requiere de realizar una secuencia de cálculos; pero también el valor de fuerza iónica tiene una gran importancia ya que está directamente relacionado con la cantidad total de iones

<sup>177</sup> cf., N. de T., (Garrels & Christ, 1965, pág. 56)

que se encuentran en el sistema de la solución, así como también influye en otros fenómenos del mismo sistema como lo es el potencial zeta por ejemplo.

### 3.8. Coeficiente de actividad para los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O.

Similarmente al caso de la fuerza iónica, el coeficiente de actividad se calculó termodinámicamente a partir de los datos de experimentación, y más específicamente a partir de los datos calculados de fuerza iónica como lo indica la fórmula siguiente<sup>178</sup>:

$$\gamma_{\pm} = 10^{(A|z+z-|\sqrt{I})} \quad (3.2)$$

donde

$\gamma_{\pm}$  = coeficiente de actividad promedio

A = valor de la constante de la ecuación de Debye-Hückel para soluciones acuosas (1 atm) que para la temperatura de 25 °C tiene el valor de 0.5085

Z = carga del ión en la solución

I = fuerza iónica.

### 3.9. Actividad (química) para los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O.

Después de calcular la fuerza iónica y el coeficiente de actividad, se calcula la actividad por medio de la siguiente ecuación:

$$a_i = \gamma_{\pm i} \cdot m_i \quad (3.3)$$

donde

$a_i$  = actividad de la especie i

$\gamma_{\pm}$  = coeficiente de actividad promedio

$m_i$  = molalidad de la especie i.

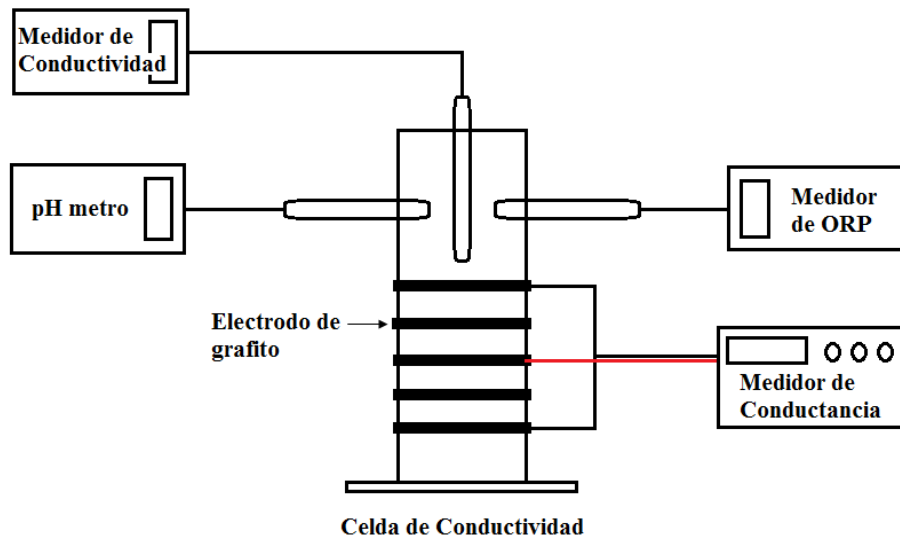
### 3.10. Conductancia (G), conductividad ( $\sigma$ ) y ORP (potencial oxido-reducción) del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

Con el propósito de detectar experimentalmente el momento en el que al variar el pH de la solución del sistema Cu-H<sub>2</sub>O se lleva a cabo el inicio de la transformación de especies

<sup>178</sup> cf., N. de T. ibis., (1965, pág. 62)

iónicas a especies precipitadas, y pensando que la conductividad mostraría cambios al suceder dicha transformación, se hizo uso de una celda de conductividad como herramienta auxiliar para lograr dicho objetivo.

La celda de conductividad es una celda en forma cilíndrica de material acrílico, de 7 cm de diámetro interno y 29.8 cm de altura interna, cuya capacidad de volumen es de 1146.84 ml; la celda en su interior tiene cinco anillos de grafito instalados como electrodos, los cuales se tiene la opción de conectarlos haciendo diferentes arreglos respecto a las distancias de los mismos (Fig. 3.8). La celda también cuenta con dos entradas arriba de los electrodos de grafito para instalar otro tipo de electrodos como lo son el electrodo de ORP y el electrodo de pH. Inicialmente por contar con un medidor de conductancia se conectó dicho equipo con los electrodos de grafito, y posteriormente se hizo uso también de un electrodo de conductividad el cual se introdujo a la celda por la parte de arriba.



**Figura 3. 8. Diagrama de las conexiones de la celda de conductividad, medidores de pH, ORP y conductancia.**

Una vez que la celda estaba instalada con el conductímetro, el medidor de ORP y el pH-metro, se procedió a llenar la celda de conductividad con un litro de solución de 40 ppm de cobre previamente preparada, y al igual que en todas las preparaciones de las soluciones se utilizaron como modificadores de pH al ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  y al hidróxido de potasio KOH. Las soluciones que inicialmente tenían un pH neutro se llevaron a un pH ácido de 4 hasta un pH básico de 11, variando al pH en valores decimales no muy distantes para ir

detectando los posibles cambios bruscos en la conductividad que pudieran estar relacionados con el cambio de fase al variar el pH. En la Figura 3.9 se muestra la celda de conductividad con los respectivos medidores de conductancia, ORP y pH.



Figura 3. 9. Celda de conductividad, medidores de pH, ORP y conductancia.

### 3.11. Cálculos termodinámicos y construcción de los diagramas de Pourbaix de los sistemas Cu-S-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-C-H<sub>2</sub>O.

Los datos termodinámicos se calculan para obtener los datos de potencial electroquímico y pH de transformación de las reacciones, con la finalidad de elaborar los diagramas de cambio de fase de Pourbaix o diagramas de fase Eh-pH. Una vez que se realizó toda la caracterización de los sistemas Cu-S-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O Y Pb-C-H<sub>2</sub>O, para determinar los pH de cambio de fase (líneas verticales) se siguió el siguiente procedimiento:

- se identificó por la técnica de DRX cuáles son las especies que se encuentran presentes en los sistemas así como las transformaciones que van teniendo al cambiar el pH,
- se diseñaron reacciones químicas que involucraran en dicha transformación a las especies identificadas



- posteriormente en base a estas reacciones se calcularon energías libres de Gibbs de las reacciones,

$$\Delta G^{\circ}_R = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{Productos}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{Reactivos}} \quad (3.5)$$

- así como también se calcularon las constantes de equilibrio de las reacciones,

$$K = e^{(-\Delta G^{\circ}_R/RT)} \quad (3.6)$$

- y por último se calculó el pH al cual se da esta transformación, a partir del pH de la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción, despejando la actividad hidrógeno  $a_{H^+}$  de la relación  $-\log(a_{H^+})=pH$

$$K = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c} \quad (3.7)$$

Los cálculos de cada sistema se encuentran en los anexos N, Ñ y O. Estos cálculos permitieron graficar las líneas verticales de los respectivos diagramas de Pourbaix de cada uno de los sistemas. Como el cálculo de las líneas transversales de Eh depende del potencial electroquímico y del pH, se hace necesario llevar a cabo trabajo experimental bajo condiciones más controladas de presión, temperatura, manejo de muestras y análisis químico para ubicar con exactitud su posición en el diagrama de equilibrio, por lo cual no se realizó su cálculo.

### 3.12. Preparación de las soluciones del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O.

El material y los reactivos para la preparación de las muestras fueron los mismos que se utilizaron con los sistemas individuales. El método de preparación de las muestras se realizó también de la misma forma como se realizó para los sistemas individuales y ya se mencionó anteriormente. Para la primera parte de las muestras, en donde se realizó una precipitación conjunta la concentración de las soluciones iniciales contenían 40 ppm de cada metal, cada muestra fue de un litro de solución y los pH a los que se prepararon fueron 2, 11 y 12.5.

En la segunda etapa donde se realizó una precipitación selectiva, solo se preparó una sola muestra a la que se le extraería selectivamente cada uno de los metales Cu, Ni y Pb de manera separada, y a causa de que en las muestras anteriores el volumen de los precipitados

en las muestras era muy poco para su análisis por DRX, la muestra siguiente para la precipitación por etapas se preparó con 160 ppm de cada metal, en un litro de solución y se llevó a los pH 2, 7.5 y 11.

### **3.13. Caracterización de especies sólidas de cobre, níquel y plomo del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O por la técnica de difracción de rayos X.**

Como ya se mencionó anteriormente, la preparación de las muestras se realizó mezclando los tres sistemas Cu, Ni y Pb con agua, esto con la finalidad de comprobar si los metales precipitan y se comportan estando juntos de la misma forma que cuando se encuentran en sus sistemas individuales, es decir, que en el sistema de precipitación conjunta se espera que:

- a pH 2 precipite el plomo y no el níquel ni el cobre
- a pH 11 precipiten los tres metales cobre, níquel y plomo conjuntamente y
- a pH 12.5 precipiten el cobre y el níquel pero no el plomo.

Teniendo estos antecedentes, en el sistema de precipitación selectiva la precipitación se realizó de la siguiente forma: en este caso a la misma muestra se le modificó el pH y se le extrajo el metal precipitado posteriormente variándole nuevamente el pH y extrayendo el metal precipitado se siguió el siguiente orden:

- 1) se llevó la muestra hasta un pH 2 para precipitar al plomo únicamente y dejar en solución al níquel y al plomo, a los sólidos se les separo para ser analizados por difracción de rayos X, y se tomo una muestra del liquido para ser analizada por absorción atómica.
- 2) Se llevó la muestra hasta un pH 7.5 para precipitar únicamente al cobre y dejar en solución al níquel, a los sólidos se les separo para ser analizados por difracción de rayos X, y se tomo una muestra del líquido para ser analizada por absorción atómica.
- 3) Se llevó la muestra hasta un pH de 11 para precipitar únicamente al níquel pero en caso de que hayan quedado residuos de cobre o plomo que también precipiten, a los sólidos se les separo para ser analizados por difracción de rayos X, y se tomo una muestra del líquido para ser analizada por absorción atómica.

La forma de manejo de las muestras y uso de los equipos de difracción de rayos X y de espectrofotometría de absorción atómica fue la misma que para el caso de los sistemas individuales anteriormente mencionados.



### **3.14. Cuantificación de iones metálicos $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$ en el sistema Cu-Ni-Pb- $\text{H}_2\text{O}$ por la técnica de absorción atómica.**

La cuantificación de las muestras por la técnica de absorción atómica se realizó de la forma que se menciona en el punto anterior, a las muestras de pH 2, 7.5 y 11 para el sistema de precipitación selectiva. En este caso cabe señalar que a las mismas muestras se les analizó con tres distintas lámparas para cada metal cobre, níquel y plomo, e igual que como se mencionó en los casos anteriores se prepararon los patrones para cada uno de los metales.

## Capítulo IV

### Resultados y Discusión

#### 4. Introducción.

En este capítulo primeramente se muestran y analizan los resultados de la caracterización de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O, es decir, las especies que fueron identificadas en cada uno de los sistemas, la secuencia de la transformación de las especies al variar el pH, las proporciones en las que se fueron transformando las especies, así como también, la influencia del potencial zeta en la sedimentación de los precipitados, la influencia de la conductividad en la predicción del cambio de fase de las especies, los resultados de los cálculos termodinámicos que le dieron forma a los diagramas de cambio de fase de Pourbaix, y lo útil que es toda esta información junta, para predecir el comportamiento de las mismas especies cuando comparten el mismo sistema.

#### 4.1. Apreciación visual de precipitados de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O.

Para establecer el rango o los rangos de pH donde se aprecia visualmente la presencia de precipitados de cada sistema de estudio, se varió el pH de las respectivas soluciones desde 3 hasta 13, preparadas de acuerdo a lo descrito en el capítulo anterior. Los anexos E, F y G incluyen las evidencias fotográficas de los precipitados y sus respectivos microanálisis.

##### 4.1.1. Sistema Cu-H<sub>2</sub>O.

A valores de pH menores a 7 no se observaron fases cristalinas, mientras que a partir de pH 7 y hasta 13 se tiene evidencia de precipitación de especies. Los microanálisis por MEB a los precipitados indican la presencia de óxidos de cobre en este rango de pH (anexo E).

##### 4.1.2. Sistema Ni-H<sub>2</sub>O.

Para valores de pH menores a 9 no se tiene evidencia de precipitación de especies; sin embargo, en el rango de pH de 9 a 13 se presentó la formación de precipitados, indicando

los microanálisis por MEB la presencia de óxidos de níquel (anexo F).

#### 4.1.3. Sistema Pb-H<sub>2</sub>O.

A diferencia de la tendencia de precipitación de especies de los dos sistemas anteriores, en el caso del nitrato de plomo disuelto en agua destilada se observó la aparición de cristales de óxido de plomo a pH 3, disolviéndose nuevamente a pH entre 3 y 7. En el rango de pH de 7 a 11 se vuelven a formar precipitados de óxidos de plomo y finalmente a pH mayores a 11, estas especies sólidas vuelven a disolverse quedando todo en solución. (El anexo G incluye resultados de MEB de los precipitados).

La Tabla IV.1 resume las observaciones anteriores para los tres sistemas de estudio.

Δ = Precipitados presentes en la solución

Dilución	Relación	pH					
		3	5	7	9	11	13
Solo Cobre	2			Δ	Δ	Δ	Δ
Solo Níquel	2				Δ	Δ	Δ
Solo Plomo	2	Δ		Δ	Δ	Δ	

Tabla IV. 1. Resumen de resultados experimentales de coexistencia de fases cristalina y acuosa de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-H<sub>2</sub>O para un rango de pH de 3 a 13.

## 4.2. Identificación cualitativa de las especies precipitadas.

### 4.2.1. Sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

Los resultados del análisis cualitativo a los precipitados, por DRX, indican la formación de tres especies sólidas: hidroxisulfato de cobre hidratado (Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O), hidróxido cúprico (Cu(OH)<sub>2</sub>), y óxido cúprico (CuO), a partir de pH 7, por lo que podemos mencionar de forma más adecuada que el sistema de estudio no corresponde al sistema Cu-H<sub>2</sub>O como se pensaba en un principio sino que se trata del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

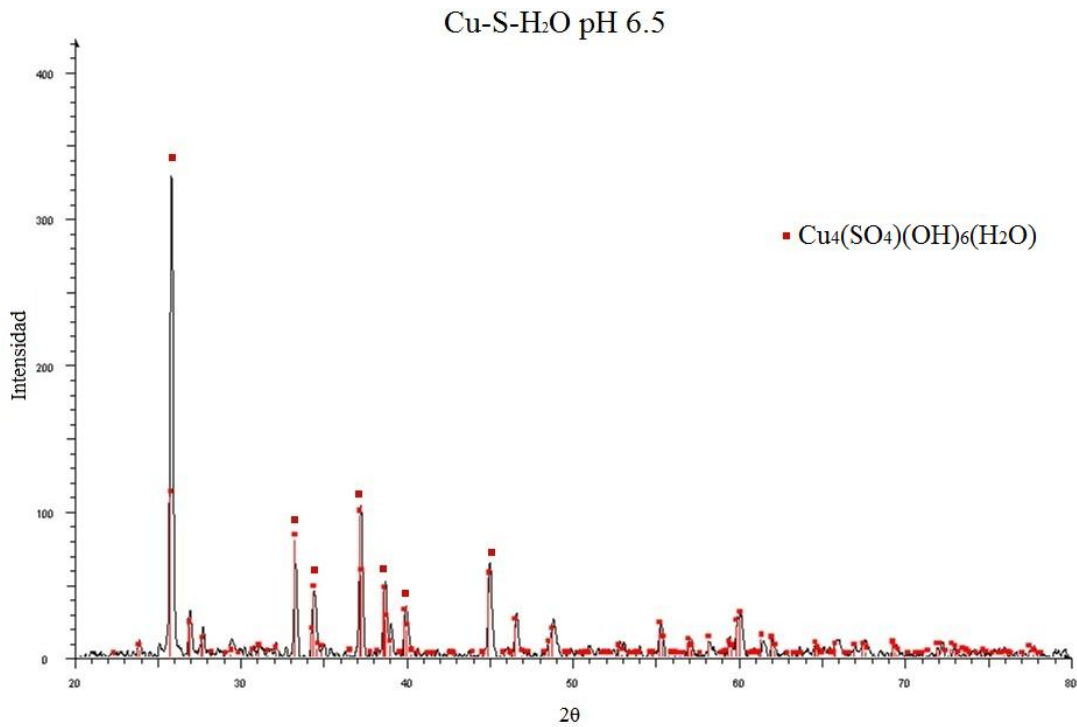


Figura 4. 1. Identificación por DRX de los precipitados de la especie hidrosulfato de cobre hidratado ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ ) en el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 6.5.

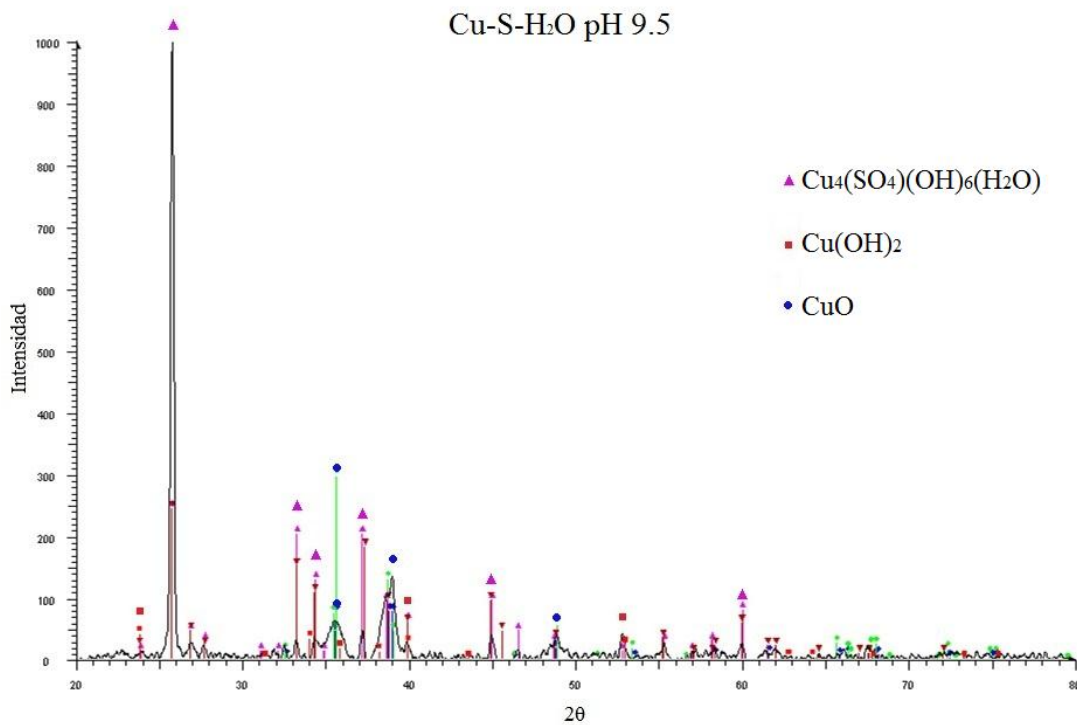


Figura 4. 2. Identificación por DRX de la especie hidróxido cúprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) en el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 9.5.

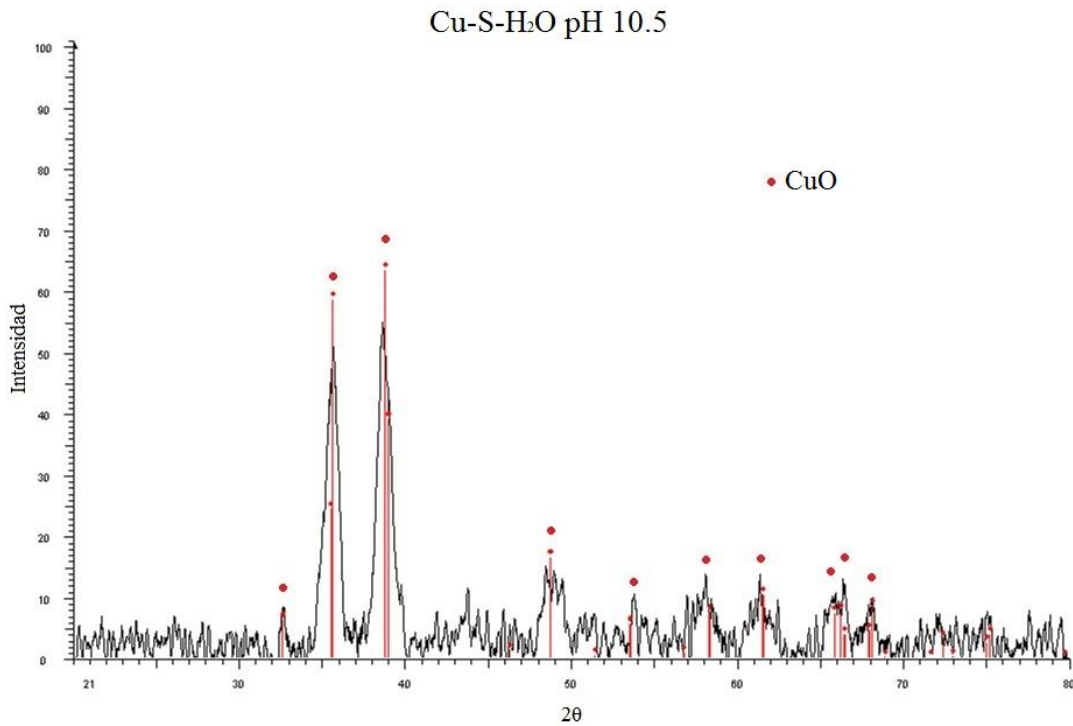


Figura 4. 3. Identificación por DRX de la especie óxido cúprico (CuO) en el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 10.5.

pH	Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu(OH) <sub>2</sub>	CuO
3	No se formaron precipitados de especies sólidas a estos pH.		
5			
5.5			
6	Δ		
6.5	Δ		
7	Δ		
7.5	Δ		
8	Δ		Δ
8.5	Δ	Δ	Δ
9	Δ	Δ	Δ
9.5	Δ	Δ	Δ
10	Δ		Δ
10.5			Δ
11			Δ
13			Δ

Tabla IV.2. Compuestos identificados por DRX de las especies precipitadas en el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O<sup>179</sup>.

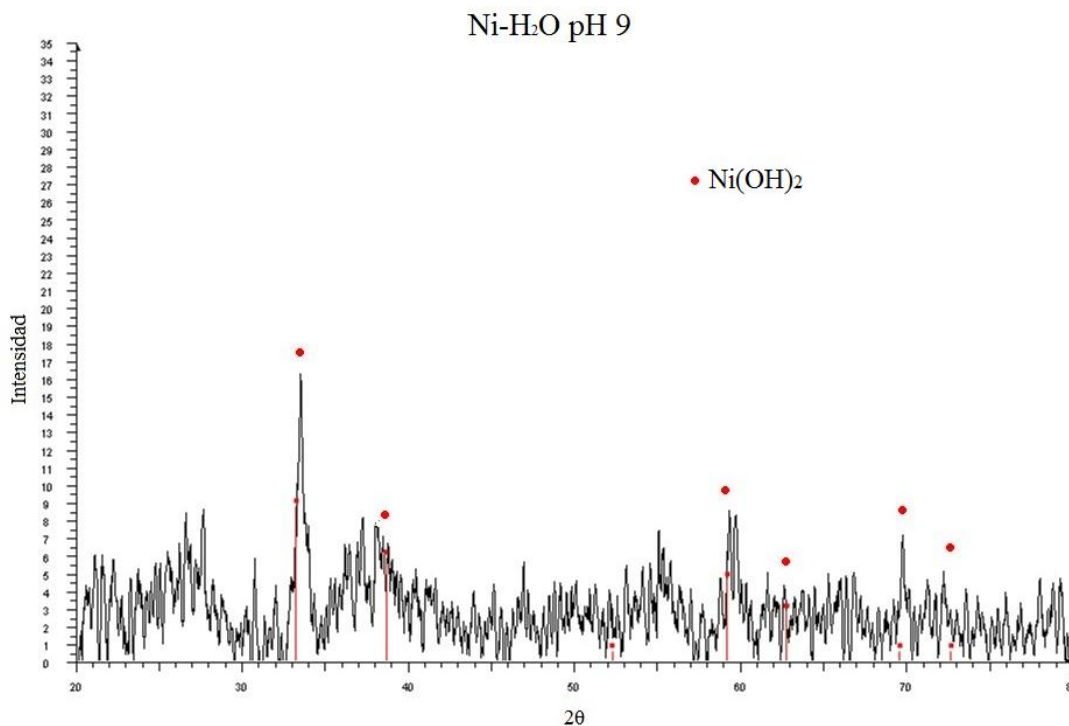
Los difractogramas correspondientes a cada compuesto sólido se muestran en las

<sup>179</sup> Las cantidades de las especies sólidas es la diferencia de la cuantificación de las especies en solución, cuyos resultados se mencionan en la sección 4.3.1.

Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 (todos los difractogramas de este sistema se encuentran en el anexo H). Por su parte la Tabla IV.2 incluye los rangos de pH estabilidad de estos compuestos, de acuerdo a la apreciación visual de los mismos.

#### 4.2.2. Sistema Ni-H<sub>2</sub>O.

Para el caso del níquel los resultados de los análisis por DRX muestran la evidencia de la precipitación de una sola especie, siendo ésta el hidróxido nítrico (Ni(OH)<sub>2</sub>). La literatura<sup>180,181,182,183,184,185</sup> coincide en la identificación del Ni(OH)<sub>2</sub>, incluso diferenciándolos como (Ni(OH)<sub>2</sub>) $\alpha$  y (Ni(OH)<sub>2</sub>) $\beta$ , encontrándose los picos característicos del primero en las posiciones  $2\zeta$  de 12.52, 23.68 y 35.16, mientras que para la segunda especie los picos característicos se encuentran en las posiciones 19.2°, 38.7° y 52.0°. Los difractogramas se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5.



**Figura 4. 4. Identificación por DRX de la especie hidróxido nítrico (Ni(OH)<sub>2</sub>) en el sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 9.**

<sup>180</sup> *cf.*, N. de T. (Deabate, Fourgeot, & Henn, 1999)

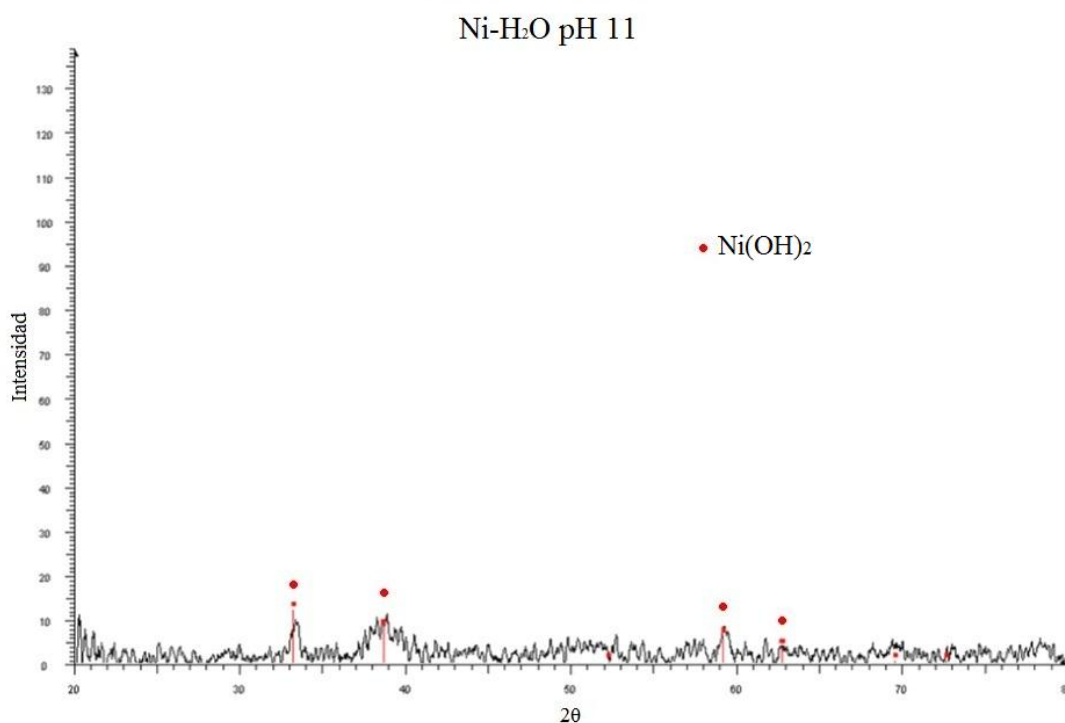
<sup>181</sup> *cf.*, N. de T. (Subbaiah, Mohapatra, Mallick, Misra, Singh, & Das, 2003)

<sup>182</sup> *cf.*, N. de T. (Jayalakshmi, Mohan, & Kim, 2006)

<sup>183</sup> *cf.*, N. de T. (Ramesh & Kamath, 2009)

<sup>184</sup> *cf.*, N. de T. (Fu, y otros, 2009)

<sup>185</sup> *cf.*, N. de T. (Deki, Hosokawa, Béléké, & Mizuhata, 2009)



**Figura 4. 5. Identificación por DRX de la especie hidróxido nítrico (Ni(OH)<sub>2</sub>) en el sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 11.**

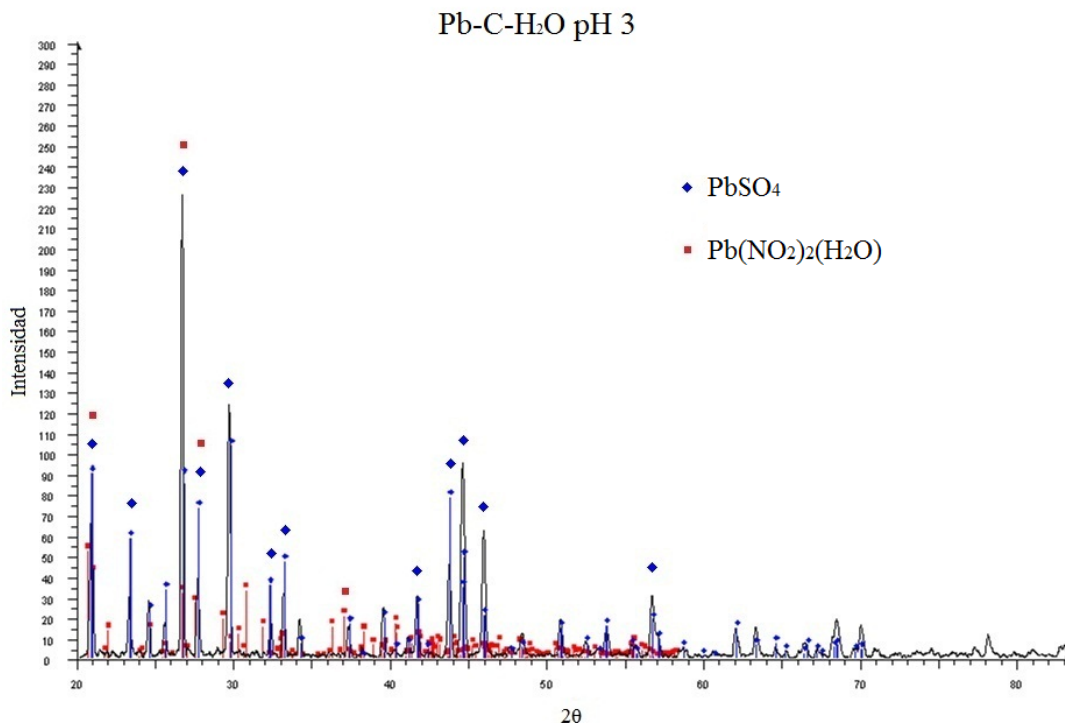
(Todos los difractogramas de este sistema se encuentran en el anexo I). La Tabla IV.3 muestra el valor de pH del medio a partir del cual se aprecia visualmente la aparición del hidróxido nítrico.

pH	Ni(OH) <sub>2</sub>
3	No se formaron precipitados de especies sólidas a estos pH.
5	
7	
9	Δ
11	Δ
13	Δ

**Tabla IV. 3. Resultados de identificación del Ni(OH)<sub>2</sub> mediante DRX .**

### 4.2.3. Sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O.

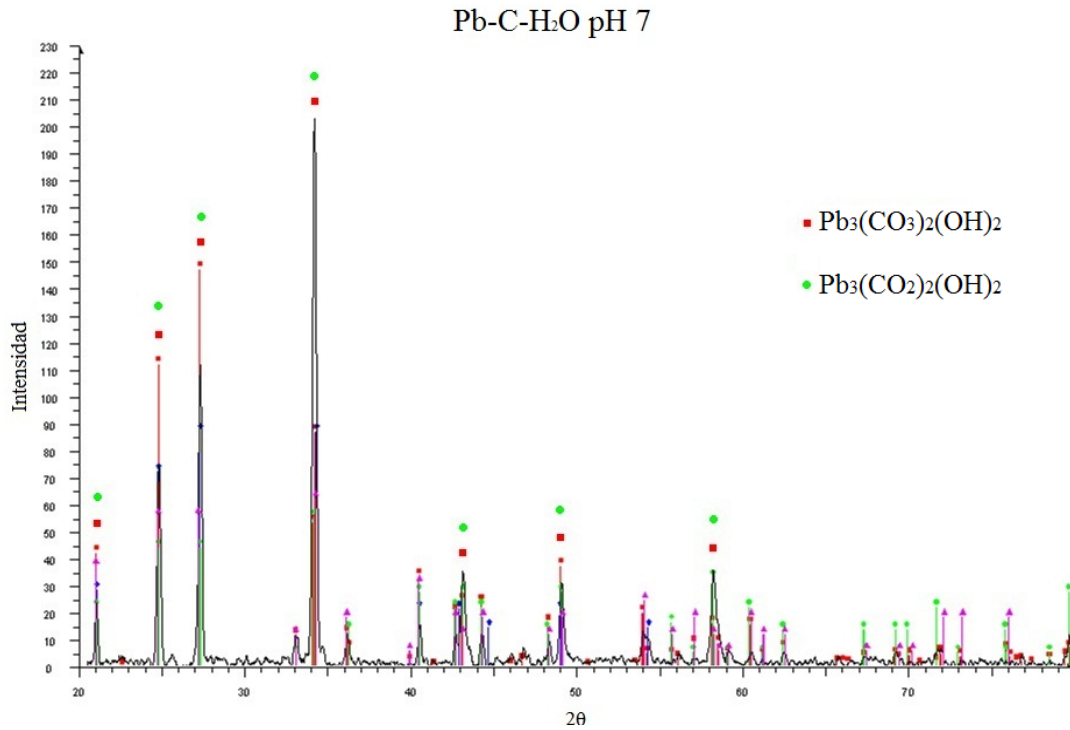
En el caso de este sistema, a partir de pH 3 coexisten las especies sólidas sulfato de plomo (PbSO<sub>4</sub>) y el nitrato de plomo hidratado (Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)), lo que indica que solo una parte de la sal de plomo adicionada inicialmente al agua destilada se disuelve, precipita y forma el nitrato de plomo hidratado. En el rango de pH mayores a 3 y hasta 7, no se observa la formación de precipitados. A partir de pH 7 y hasta 11 se forman dos especies sólidas carbonatadas que son el hidroxicarbonato plumboso (Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) o 2PbCO<sub>3</sub>Pb(OH)<sub>2</sub>, también conocido como hidrocerusita, además se forma un hidroxianhidrido carbónico plumboso (Pb<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, el cual tiene una variación en cuanto a oxígenos con respecto a la hidrocerusita. La presencia del carbono en este sistema se debe a que el sistema experimental está abierto a la atmósfera y el CO<sub>2</sub> del ambiente se introduce y transforma en CO<sub>3</sub><sup>186</sup>. La gran afinidad del plomo por los carbonatos del medio conlleva entonces a la formación de las especies de plomo carbonatadas y el sistema originalmente señalado como Pb-H<sub>2</sub>O se convierte a un sistema de reacción Pb-C-H<sub>2</sub>O.



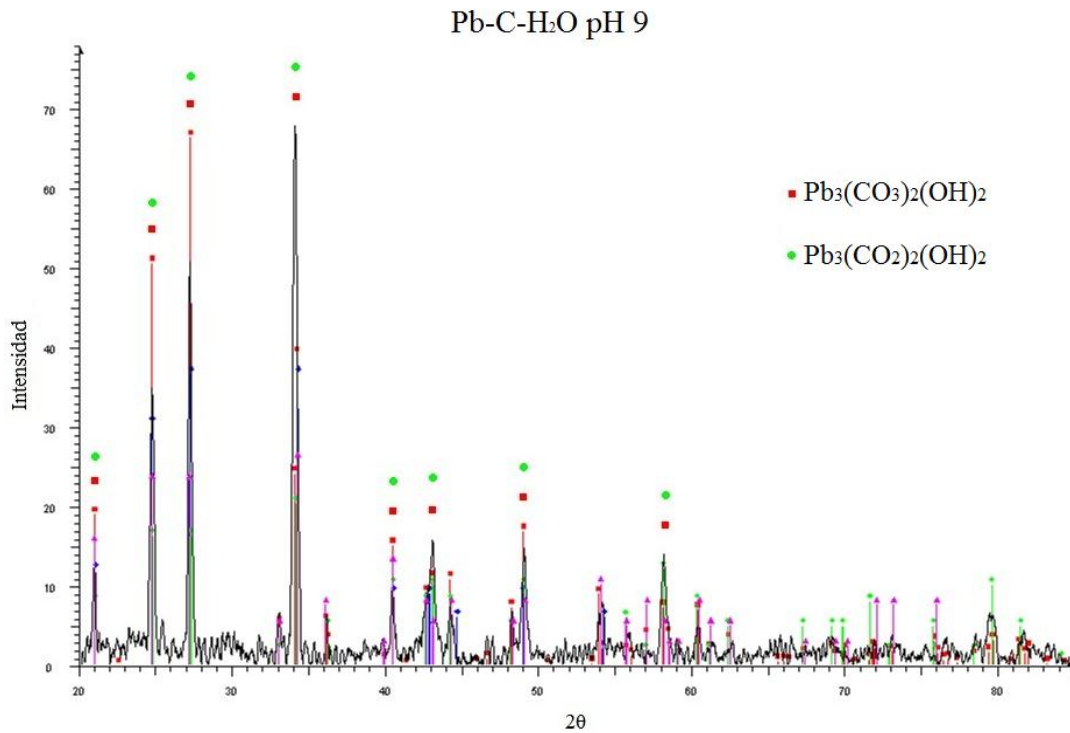
**Figura 4. 6. Identificación por DRX de las especies sulfato de plomo (PbSO<sub>4</sub>) y nitrato de plomo hidratado (Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)) en el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a pH 3.**

<sup>186</sup> *cf.*, (Azareño, y otros, 2002)

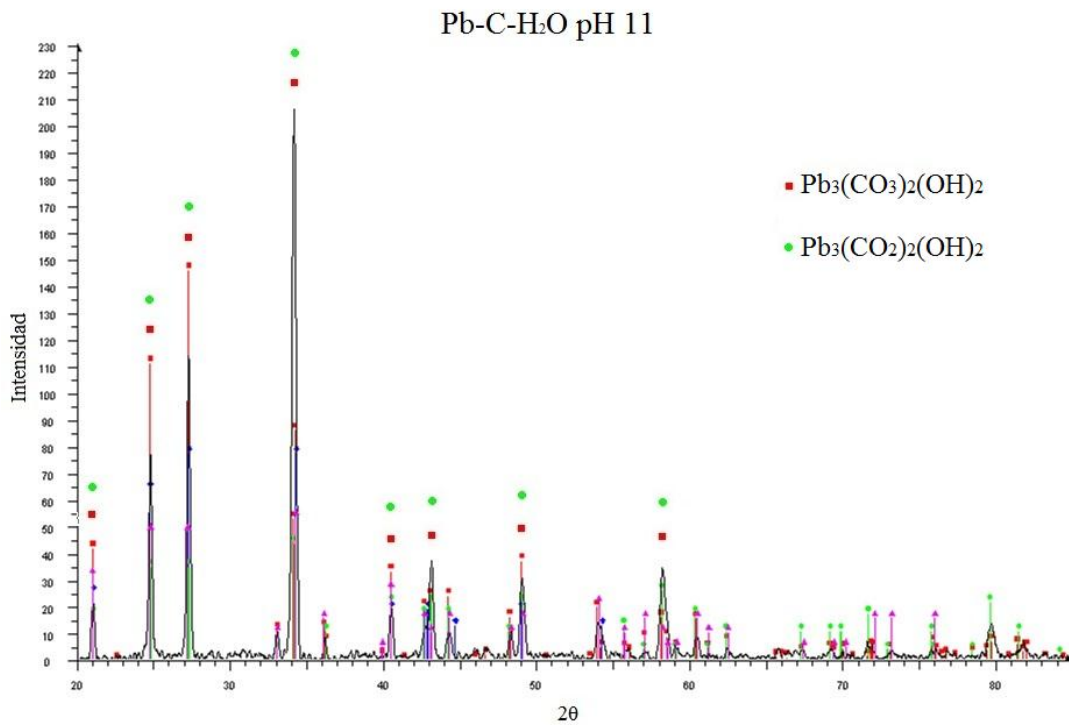




**Figura 4. 7. Identificación por DRX de la especie hidrocerusita: hidroxicarbonato plumboso  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  e hidroxí anhídrido carbonico plumboso  $Pb_3(CO_2)_2(OH)_2$  en el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a pH 7.**



**Figura 4. 8. Identificación por DRX de la especie hidrocerusita: hidroxicarbonato plumboso  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  e hidroxí anhídrido carbonico plumboso  $Pb_3(CO_2)_2(OH)_2$  en el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a pH 9.**



**Figura 4. 9. Identificación por DRX de la especie hidrocerusita: hidroxicarbonato plumboso  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  e hidroxí anhídrido carbonico plumboso  $Pb_3(CO_2)_2(OH)_2$  en el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a pH 11.**

Los difractogramas que identifican las especies de plomo precipitadas se muestran en las Figs. 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 (todos los difractogramas de este sistema se encuentran en el anexo J). La Tabla IV.4 incluye los rangos de pH de estabilidad de las especies precipitadas visualmente identificadas y caracterizadas mediante DRX.

pH	PbSO <sub>4</sub>	Pb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
			Hidrocerusita	
3	Δ	Δ		
5	No se formaron precipitados de especies sólidas a este pH.			
7			Δ	Δ
9			Δ	Δ
11			Δ	Δ
13	No se formaron precipitados de especies sólidas a este pH.			

**Tabla IV. 4. Resultados de DRX de las especies de plomo identificadas.**

### 4.3. Cuantificación de iones metálicos en los medios.

La medición de la concentración de los iones en solución para los tres sistemas, muestra la forma en cómo al variar el pH varia, la concentración de los iones en solución, sin embargo cada sistema tiene un comportamiento específico al respecto.

#### 4.3.1. Cuantificación de especies de Cobre en solución<sup>187</sup>.

Las mediciones de la concentración de cobre en solución acuosa mediante espectrofotometría de absorción atómica indican que este elemento está presente en solución en diferentes proporciones cuando el pH presenta valores por debajo de 7; sin embargo, en el rango de valores de pH entre 7 y 11, la concentración de cobre en solución disminuye dramáticamente.

Los datos obtenidos del espectrofotómetro de absorción atómica muestran que desde el pH 7 y hasta 11 es el rango donde la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en el medio es menor, mientras que las máximas concentraciones de cobre en solución se detectan a pH desde 3 y hasta valores menores a 7.

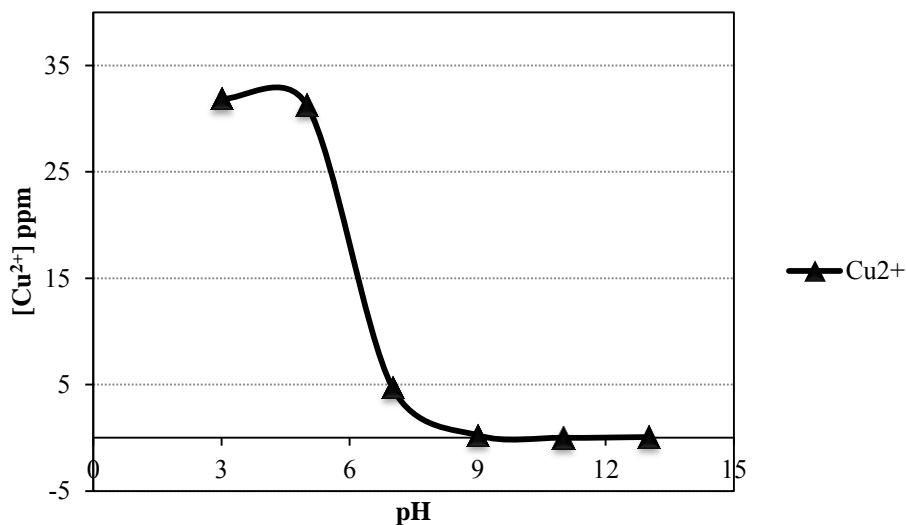


Figura 4. 10. Gráfica de los valores de concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  contra pH.

En la Figura 4.10 y de la Tabla IV.5 se aprecia que a pH 3 y 5 el 80% de las 40 ppm de

<sup>187</sup> La especie  $\text{Cu}^{2+}$  es la especie que se encuentra en solución.

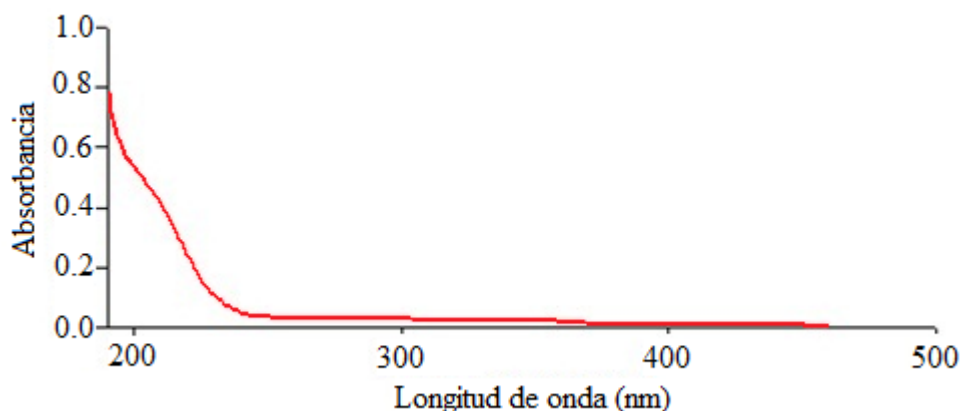
cobre total disuelto permanece en solución. A pH 7 el cobre en solución disminuye hasta el 12% y para pH mayores a 7 la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  es prácticamente 0%.

De acuerdo a lo observado visualmente y descrito en la sección 4.2, los primeros precipitados se aprecian a partir de pH 7, aunque de acuerdo a los análisis por espectrofotometría coexisten fases cristalinas y en solución desde pH 3.

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
Cu total (ppm)=	40	40	40	40	40	40
$\text{Cu}^{2+}$ en sol (ppm)=	31.87	31.27	4.75	0.24	0	0.07
Cu precipitado (ppm)=	8.13	8.73	35.25	39.76	40	39.93
$\Delta$ Precipitados de Cu			$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$

**Tabla IV. 5. Resultados del análisis por absorción atómica del Cu en el sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$  a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.**

El análisis cualitativo de la solución a pH 6 del sistema<sup>188</sup> Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$ , mediante UV-visible, muestra la ausencia de alguna especie precipitada de cobre (por ejemplo  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$ ), indicando que el cobre, o las especies de cobre se encuentran en solución (Fig. 4.11).



**Figura 4. 11. Espectro obtenido por la técnica UV-Visible del sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$  a pH 6.**

<sup>188</sup> Se analizó por UV-vis el pH 6 en el que no se han utilizado modificadores de pH y donde se comprueba que el metal se encuentra totalmente en solución.

### 4.3.2. Cuantificación de especies de Níquel en solución<sup>189</sup>.

Los datos del análisis químico cuantitativo de las especies de níquel en solución indican que, a pH de 3 todo el níquel se encuentra en solución acuosa. Entre los valores de pH de 5 y 9, coexisten las especies precipitadas y aquellas en solución; y, por encima de un valor de pH de 11, la concentración del níquel en solución es cercana a cero. Este comportamiento se muestra en la Figura 4.12 y en la Tabla IV.6.

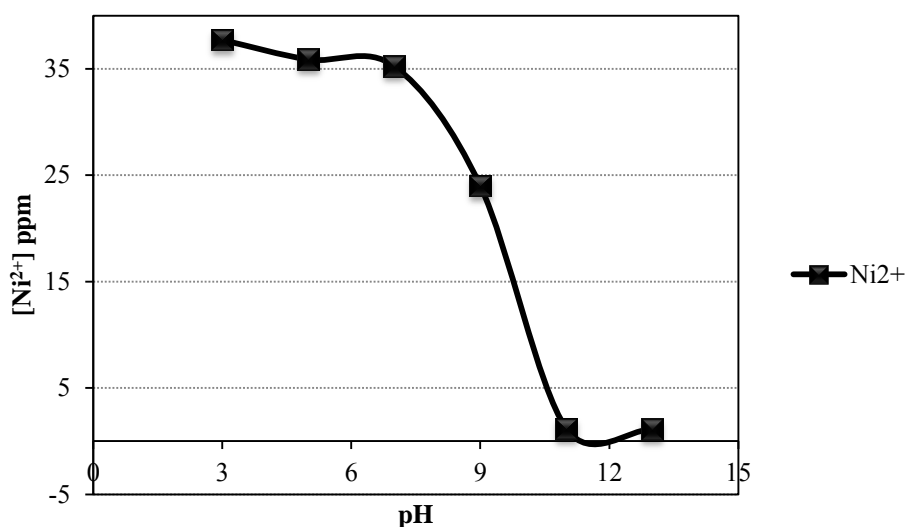


Figura 4. 12. Gráfica de los valores de concentración de Ni<sup>2+</sup> contra pH.

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
Ni total (ppm)=	40	40	40	40	40	40
Ni <sup>2+</sup> en sol (ppm)=	37.71	35.88	35.24	24	1.18	1.12
Ni precipitado (ppm)=	2.29	4.12	4.76	16	38.82	38.88
Δ Precipitados de Ni				Δ	Δ	Δ

Tabla IV. 6. Resultados del análisis por absorción atómica del Ni en el sistema Ni-H<sub>2</sub>O a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.

Comparando lo anterior con la apreciación visual de formación de precipitados, resulta

<sup>189</sup> La especie Ni<sup>2+</sup> es la especie en solución.

evidente la limitación para identificar visualmente, con aceptable precisión, el momento en que inicia la precipitación de las especies de níquel.

El análisis cualitativo de la solución a pH 6 del sistema<sup>190</sup> Ni-H<sub>2</sub>O, mediante UV-visible, muestra la ausencia de alguna especie precipitada de níquel, indicando que el níquel, o las especies de níquel se encuentran en solución (Fig. 4.13).

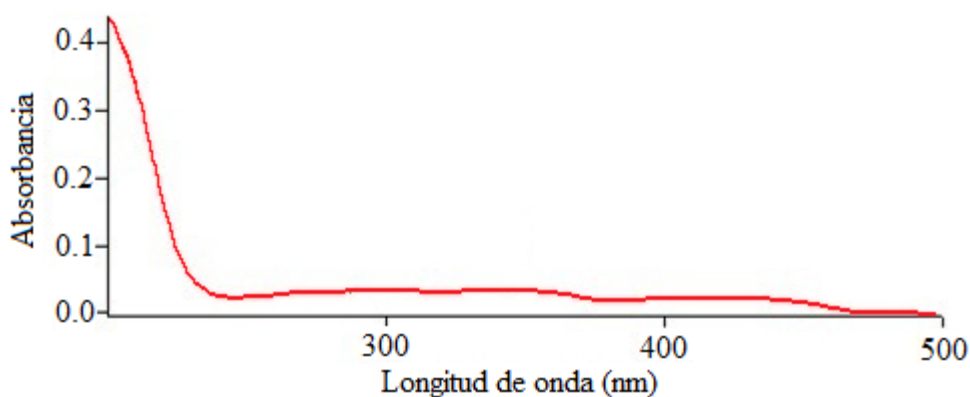


Figura 4. 13. Espectro obtenido por la técnica UV-Visible del sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 6.

#### 4.3.3. Cuantificación de las especies de Plomo en solución.

Los resultados del análisis cuantitativo por absorción atómica de las muestras del sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O muestran que a pH 3 coexisten las especies de plomo en solución y precipitadas, del total del plomo el 73.8 % corresponde a las especies precipitadas PbSO<sub>4</sub> y Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O), y el resto del plomo es la especie Pb<sup>2+</sup> en solución. A pH 5, el plomo vuelve a disolverse casi en su totalidad al identificar que el 97.3 % del plomo inicial total continua en solución como la especie Pb<sup>2+</sup>.

Nuevamente a pH 7, el 85% del plomo precipita como hidrocercusita Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> coexistiendo con el resto del plomo en solución Pb<sup>2+</sup>. A pH 9 y hasta 11 se tienen trazas de plomo en solución, sin embargo a pH 13 los precipitados de plomo desaparecen por completo. Estos resultados indican que la solubilidad de las especies de Pb presenta una fuerte dependencia con el pH de la solución haciéndose insolubles en el rango de pH de 9 a 11. Este comportamiento se esquematiza en la Figura 4.14 y en la Tabla IV.7.

<sup>190</sup> Se analizó por UV-vis el pH 6 en el que no se han utilizado modificadores de pH y donde se comprueba que el metal se encuentra totalmente en solución.

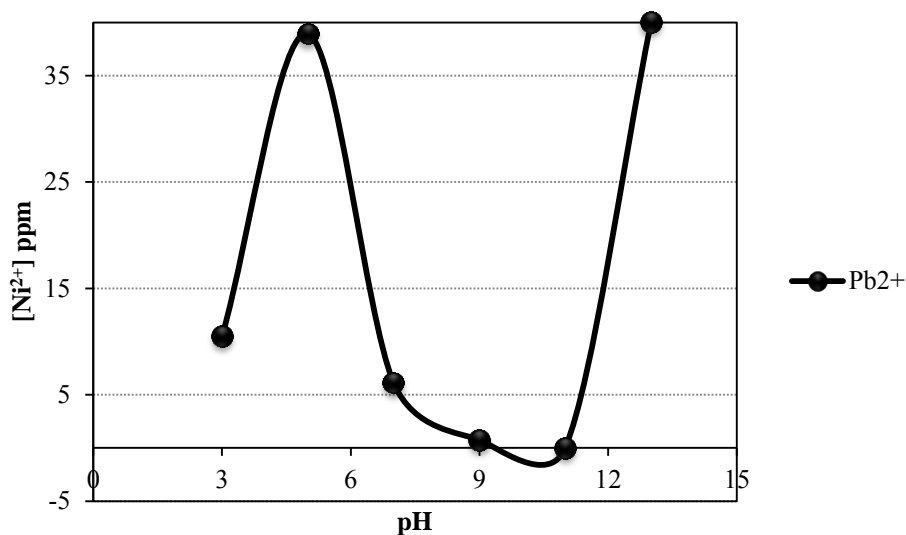


Figura 4. 14. Gráfica de los valores de concentración de  $Pb^{2+}$  contra pH.

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
Pb total (ppm)=	40	40	40	40	40	40
Pb <sup>2+</sup> en sol (ppm)=	10.48	38.92	6.12	0.76	0	40
Pb precipitado (ppm)=	29.52	1.08	33.8839.24	39.24	40	0
Δ Precipitados de Pb	Δ		Δ	Δ	Δ	

Tabla IV. 7. Resultados del análisis por absorción atómica del Pb en el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.

#### 4.4. Potencial zeta ( $\zeta$ ) de los sistemas Metal-Agua.

Tomando como referencia la estabilidad del pH del medio, se procedió a construir las relaciones potencial zeta-pH para cada sistema metal-agua en estudio, derivándose las siguientes observaciones:

##### 4.4.1. Potencial zeta de los precipitados de Cobre.

El comportamiento de la curva del  $\delta$  con respecto a variaciones del pH del medio para el caso de los precipitados de cobre, indica la existencia de tres puntos isoeléctricos, presentándose a 6.3, 8.3 y 8.9, respectivamente, como lo muestra la Figura 4.15.

Comparando estos resultados con la información mostrada en la Tabla IV.2, se explica

la razón de la presencia de los tres puntos isoeléctricos. De la referida tabla, a pH aproximado de 6 se forma el precipitado hidroxisulfato de cobre hidratado. A pH alrededor de 8.5 coexisten tres especies cristalinas: el hidroxisulfato de cobre hidratado, el hidróxido cúprico y el óxido de cobre. Por último, aproximadamente a partir de pH 9.5 solamente la fase sólida óxido de cobre es estable, esto se sabe en base a los resultados de difracción de rayos X anteriormente mencionados.

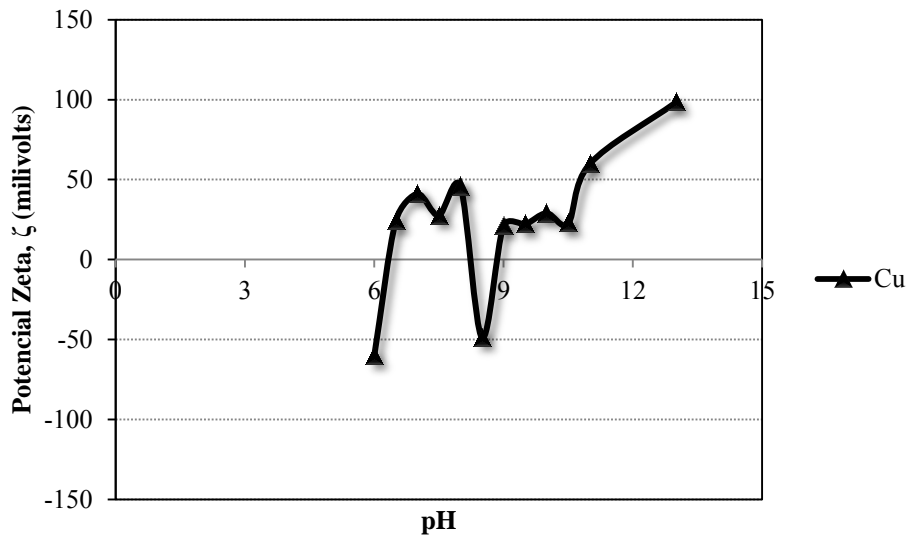


Figura 4. 15. Gráfica de potencial zeta del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

Lo anterior permite concluir que a cada mezcla de precipitados y a los precipitados individuales les corresponde un cierto comportamiento electrocinético reflejado en los diferentes puntos isoeléctricos, por lo que la curva de potencial zeta contra pH de la Figura 4.15 representa en realidad la respuesta electrocinética conjunta de las tres especies hidroxiladas de cobre presentes en el rango de pH de 6 a 12.

En el caso del CuO el PIE reportado en la literatura es de  $9.5 \pm 0.4$ <sup>191,192,193</sup>, mientras que para el hidróxido de cobre es de  $7.6 \pm 0.5$ <sup>194</sup>, no se obtuvieron en este trabajo valores similares a los reportados posiblemente debido al efecto de la medición simultanea de las tres especies.

<sup>191</sup> *cf.*, N. de T., (Lewis, 2000)

<sup>192</sup> *cf.*, N. de T., (Fuerstenau, Miller, & Kuh, 1985)

<sup>193</sup> *cf.*, N. de T., (Parks, 1965)

<sup>194</sup> *cf.*, N. de T., *ibis.*, (1965)



Por otra parte, cada punto isoelectrico indica el cambio de carga superficial de los precipitados caracterizados electrocinéticamente. De la información mostrada en la Tabla IV.5, los sólidos formados a pH menores a 6 observan una carga superficial negativa. La mezcla de las tres especies precipitadas entre pH 6 y hasta 8 reportan una carga superficial “promedio” positiva y finalmente a valores de pH mayores a 9 donde el óxido de cobre es la especie precipitada, la carga superficial es positiva.

#### 4.4.2. Potencial zeta de los precipitados de Níquel.

La Figura 4.16 muestra el cambio del potencial zeta de los precipitados de níquel, con el pH del medio. Se identifica un punto isoelectrico a pH 11, el cual coincide con lo reportado en la literatura<sup>195</sup>. Entre pH 7 y 11 el valor del  $\delta$  de los precipitados de níquel es negativo, mientras que a partir de pH 11 el valor de la carga superficial se vuelve positivo.

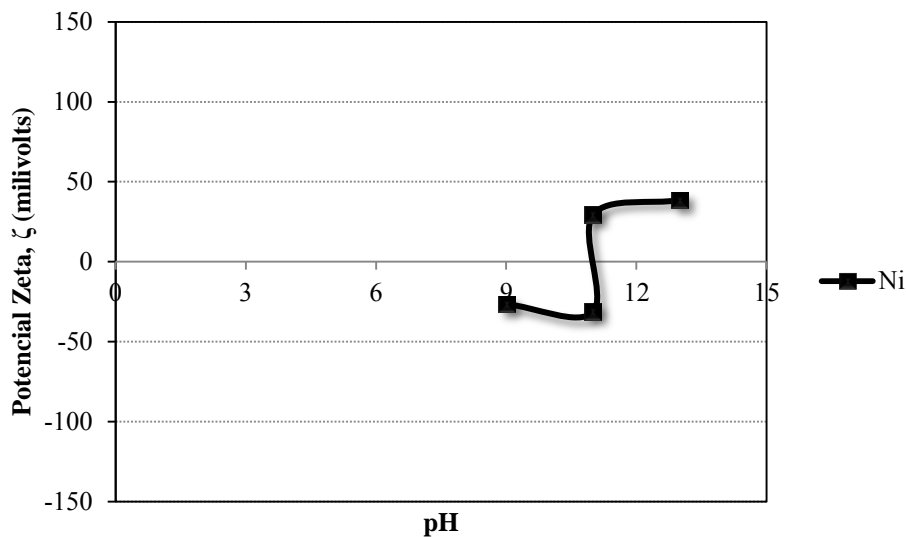


Figura 4. 16. Gráfica de potencial zeta del sistema Ni-H<sub>2</sub>O.

De acuerdo a la información vertida en la literatura, la especie precipitada a pHs menores a once es la  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> y a pHs mayores al anterior la especie sólida es conocida como  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>; esta última con mayores propiedades electroquímicas y que se reflejan en su eficiencia para almacenamiento y retención de carga eléctrica<sup>196,197,198,199,200,201</sup>.

<sup>195</sup> *cf.*, N. de T., *ibis.*, (1965)

<sup>196</sup> *cf.*, N. de T., (Deabate, Fourgeot, & Henn, 1999)

<sup>197</sup> *cf.*, N. de T., (Subbaiah, Mohapatra, Mallick, Misra, Singh, & Das, 2003)

Los difractogramas del anexo I son la evidencia de la formación de diferentes especies cristalinas a pH 9 y 13 respectivamente.

#### 4.4.3. Potencial zeta de los precipitados de Plomo.

En el caso de los precipitados de plomo, estos presentan dos puntos isoelectrónicos: a pH 7.3 y 10.4, respectivamente, tal como lo muestra la Figura 4.17. De acuerdo a las apreciaciones visuales y al análisis químico cuantitativo de plomo en solución, a pH 5 inicia la precipitación de especies de plomo y a pH 7 esta precipitación es de aproximadamente el 85 % y el total del plomo en solución precipita a partir de pH 9.

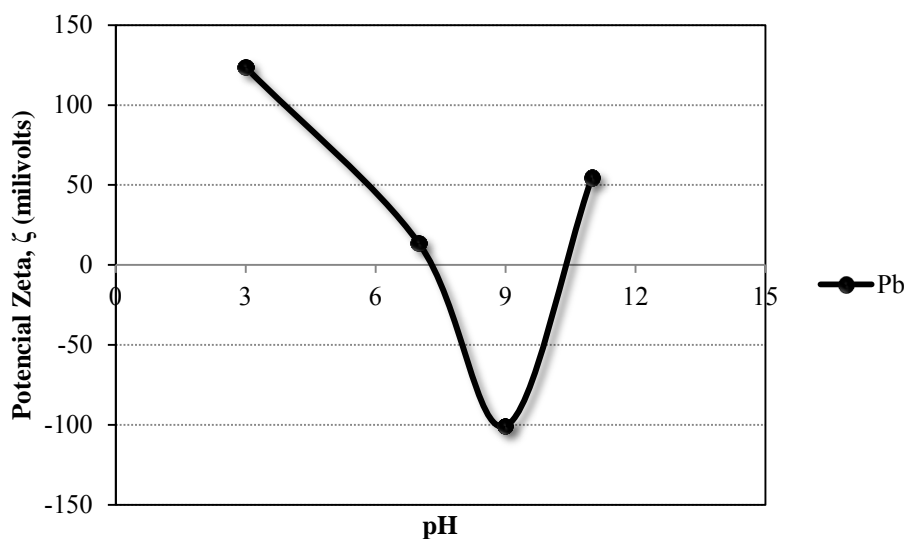


Figura 4. 17. Gráfica de potencial zeta del sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O.

Por lo anterior y de la Tabla IV.4 se deduce que el  $\delta$  positivo hasta pH 7 pertenece a la especie nitrato de plomo hidratado y sulfato de plomo sin disolver, y el potencial de carga superficial negativo corresponde a la hidrocercusita. A partir de pH 11 se disuelve nuevamente el precipitado de plomo. Este proceso es controlado por el pH de las soluciones, en las secciones siguientes de este capítulo se discuten y explican los procesos de formación de las diversas especies.

<sup>198</sup> cf., *N. de T.*, (Jayalakshmi, Mohan, & Kim, 2006)

<sup>199</sup> cf., *N. de T.*, (Ramesh & Kamath, 2009)

<sup>200</sup> cf., *N. de T.*, (Fu, y otros, 2009)

<sup>201</sup> cf., *N. de T.*, (Deki, Hosokawa, Béléké, & Mizuhata, 2009)

#### 4.5. Análisis termodinámico de los sistemas de reacción propuestos.

A partir de la identificación por DRX de los precipitados y de los análisis químicos cuantitativos, es posible diseñar o proponer los sistemas de reacción que describen el proceso de formación de precipitados y disolución de los mismos en algunos casos, al variar el pH, para los sistemas estudiados en este trabajo de investigación. Por otra parte, el cálculo de los parámetros fisicoquímicos: fuerza iónica (I), coeficiente de actividad ( $\gamma$ ), actividad (a) y potencial electroquímico (Eh), permiten mostrar en forma de diagrama termodinámico, los campos de estabilidad de ciertas fases y especies químicas, al modificar el pH del medio acuoso, todo esto a temperatura ambiente.

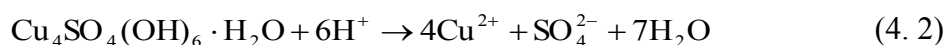
##### 4.5.1. Análisis termodinámico del sistema de reacción Cu-S-H<sub>2</sub>O.

De la Tabla IV.2, en el rango de pH de 6 hasta 10 se forma el precipitado de hidroxisulfato de cobre hidratado ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ ), de pH 8.5 a 9.5 se forman cristales de hidróxido cúprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) y óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) desde pH 8 y hasta 13. De lo anterior, a pH 8.5 coexisten las especies sólidas  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  junto con una muy baja concentración de cobre en solución (0.06% del Cu total inicial en solución). El mecanismo de las reacciones de hidrólisis y condensación que se derivan de la información anterior, conllevaría a proponer el siguiente orden de formación de las especies:



Donde el hidroxisulfato de cobre hidratado a partir de un determinado pH se empieza a disociar y forma el hidróxido y óxido de cobre, coexistiendo con estas especies. Finalmente, el hidroxisulfato convertido totalmente en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se transforma a  $\text{CuO}$  a partir de pH aproximado de 10.5. Para este sistema de reacción y de acuerdo a las especies precipitadas identificadas, se proponen las siguientes reacciones de transformación:

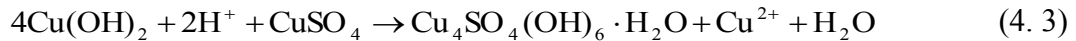
En el caso de la formación del hidroxisulfato hexahidratado de cobre:



$$\Delta G^\circ = -23654 \text{ cal/mol}^{202}$$

<sup>202</sup> Los valores de  $\Delta G^\circ$  de las reacciones se calcularon a partir de los  $\Delta G^\circ$  de cada uno de los compuestos como se muestra en el anexo N, y dichos  $\Delta G^\circ$  se tomaron de tablas de datos termodinámicos (Aylward & Findlay, 1998).

Relativo a la precipitación del hidróxido cúprico:



$$\Delta G^\circ = -14827.8 \text{ cal/mol}$$

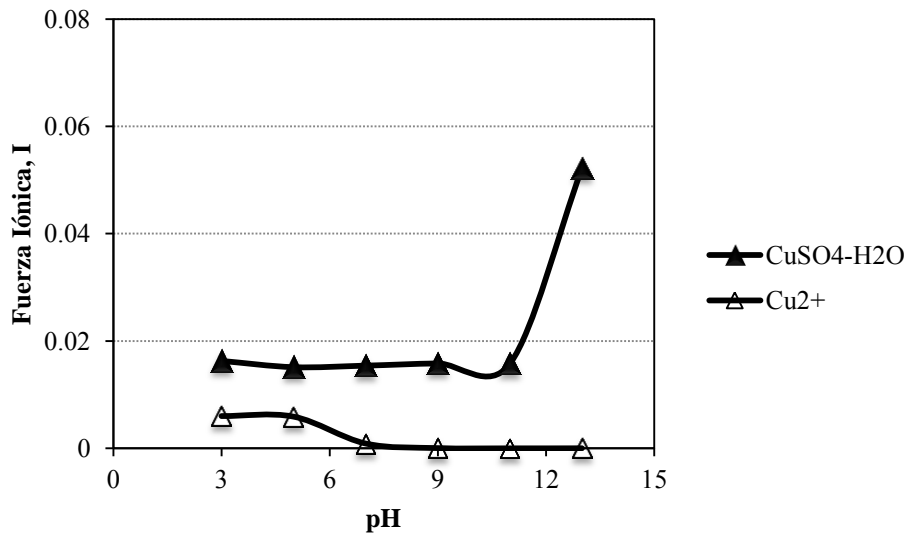
Mientras que la formación del óxido cúprico está dada por:



$$\Delta G^\circ = -20563.6 \text{ cal/mol}^{203}$$

Cabe señalar que el mismo valor de energía libre de reacción indica el orden de espontaneidad y ocurrencia de las reacciones, obedeciendo a orden de la transformación propuesta en (4.1). Las anteriores reacciones de transformación solamente dependen de la actividad de los iones hidrógeno y específicamente del pH del medio.

En cuanto al cálculo de la fuerza iónica para este sistema de acuerdo a la ecuación (2.3), en la Figura 4.18 se observa que el rango de pH de 3 a 11 no existe variación considerable de este parámetro fisicoquímico.

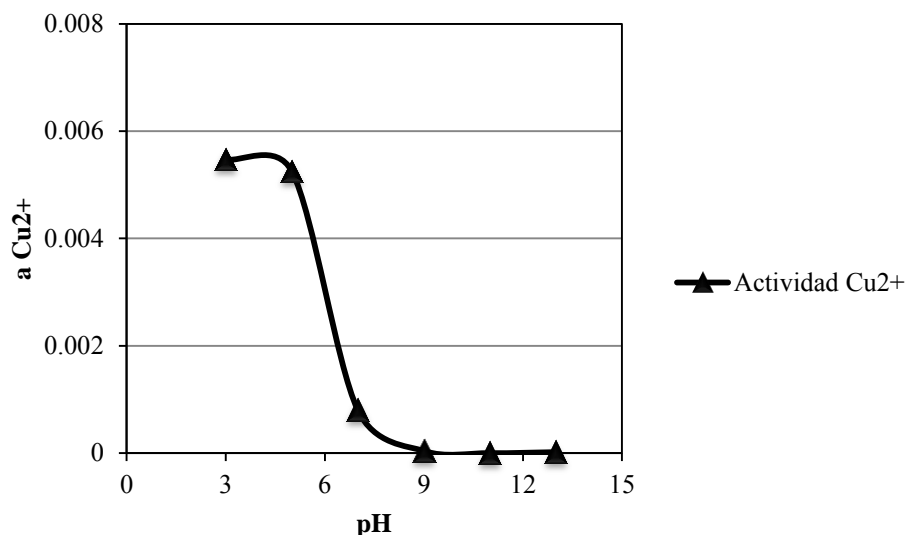


**Figura 4.18.** Valores calculados de fuerza iónica (I) del ión cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y de la solución Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$  contra pH del medio.

A partir de pH 11, la fuerza iónica aumenta notablemente debido a la cantidad de reactivo necesario para alcanzar valores altos de pH del medio. Además de lo anterior, en la Figura 4.18 se observa que la fuerza iónica del  $\text{Cu}^{2+}$  disminuye a partir de pH 5 por la

<sup>203</sup> Los  $\Delta G^\circ$  de las reacciones dan negativos por el sentido de las reacciones, y es una regla obligatoria que para realizar los cálculos termodinámicos necesarios para la construcción de los diagramas de Pourbaix que siempre se sitúen los iones  $\text{H}^+$  del lado izquierdo de las reacciones.

aparición de precipitados de cobre y la obvia disminución de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución (Fig. 4.19).



**Figura 4. 19.** Variaciones en la  $[\text{Cu}^{2+}]$  y la  $a\text{Cu}^{2+}$  con el pH del medio para el sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$ .

Los resultados de los cálculos de la fuerza iónica, el coeficiente de actividad y la actividad para este sistema de reacción se muestran resumidos en la Tabla IV.8. Los datos de los cálculos se incluyen en el anexo K.

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
I (Fuerza iónica) de la solución de Cu=	0.01629	0.01512	0.01541	0.01582	0.01575	0.05218
I (Fuerza iónica) del ión $\text{Cu}^{2+}$ =	0.00601	0.00590	0.00089	4.52E-05	0	1.26E-05
$\gamma_{\pm} \text{Cu}^{2+}$ (Coef. de actividad)=	1.8181	1.7789	1.7886	1.8024	1.8001	2.9149
$a\text{Cu}^{2+}$ (Actividad del $\text{Cu}^{2+}$ )=	0.00546	0.0052	0.0008	4.0815	-2.038E-05	1.8496E-05

**Tabla IV. 8.** Resultados de los cálculos de fuerza iónica, coeficiente de actividad y actividad para el sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$  a diferentes valores de pH del medio.

Por su parte, la Tabla IV.9 muestra los resultados de los cálculos de energía libre de reacción, y pH de equilibrio para las reacciones (4.2), (4.3) y (4.4), respectivamente. La secuencia de cálculo se incluye en el anexo N.

Reacción	aCu <sup>2+</sup>	ΔG° Reacción (Kcal/mol)	K	pH
$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	8.00E-04	-23.654	2.23E17	5.57
$4\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	4.08E-05	-14.8278	7.50E10	7.63
$4\text{CuO} + \text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$	4.08E-05	-20.5636	1.20E15	9.73

**Tabla IV. 9. Valores de energía libre de reacción y constante de equilibrio para las reacciones propuestas en el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.**

De los cálculos de pH de equilibrio para cada reacción, el hidroxisulfato hexahidratado de cobre se forma termodinámicamente a partir de pH 5.6, aunque por apreciación visual la precipitación de esta especie tiene lugar a partir de pH 6. Este fenómeno químico coincide con la disminución tanto de la fuerza iónica como de la concentración de cobre en solución a pH mayores a 5 como lo muestran las Figuras 4.18 y 4.19.

Para el caso de la precipitación de la especie Cu(OH)<sub>2</sub>, experimentalmente se presenta a 8.5 y termodinámicamente inicia su cristalización a partir de pH 7.6. Por último la transformación de la especie sólida CuO experimentalmente inicia a partir de pH 8, aunque termodinámicamente se predice que iniciará a pH 9.7.

Cabe señalar que la diferencia entre las observaciones y las predicciones termodinámicas se debe a la introducción de cierto error humano en el momento de la apreciación visual del inicio de la precipitación, por lo que se hace necesario aplicar otra técnica con mayor sensibilidad como la detección de especies sólidas mediante conductividad<sup>204</sup>. La ubicación de las líneas de transformación de las tres especies de cobre arriba mencionadas, en un diagrama de Pourbaix se muestra en la Figura 4.20.

Las líneas discontinuas de la Figura 4.20 indican la zona de estabilidad de las especies acuosas y dentro de ellas coexisten tanto las fases cristalinas como las especies en solución. Las líneas verticales representan las reacciones de transformación de las antes referidas especies y entre las líneas se tienen las zonas de estabilidad de las especies en solución y precipitadas.

Con la información anterior se pueden diseñar reacciones de transformación de fase o de estabilidad en función del pH y/o del potencial electroquímico Eh. Las reacciones que se

<sup>204</sup> *cf.*, N. de T. (Tavera, Colwell, Escudero, & Finch, 2000)

proponen son las siguientes:

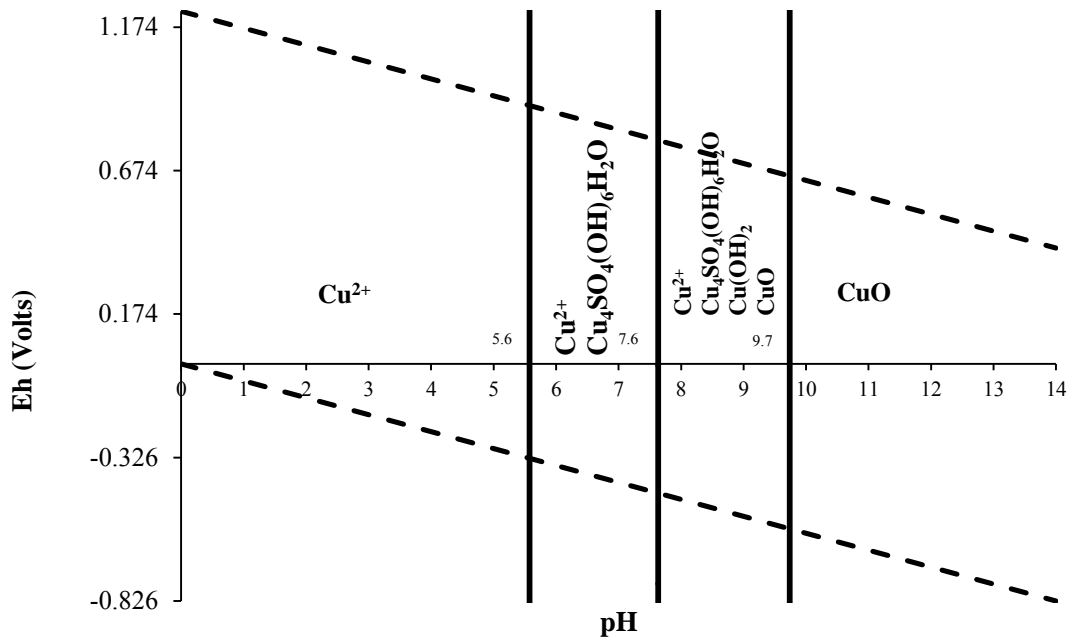
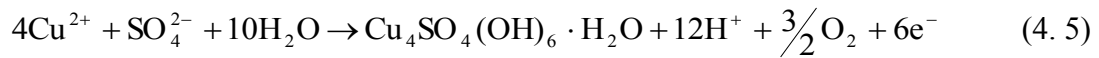
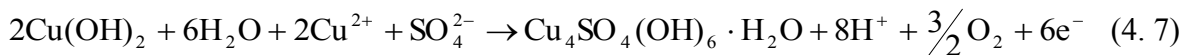
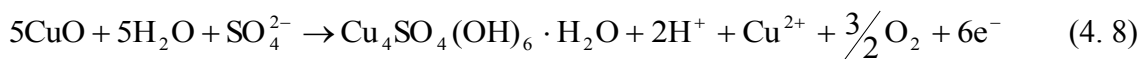


Figura 4. 20. Líneas de transformación de las reacciones (4.2), (4.3) y (4.4) en el diagrama de equilibrio Eh vs pH para el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

Las reacciones de transformación del  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y en  $\text{CuO}$  que se proponen son:



Y, finalmente, la reacción de formación del  $\text{CuO}$ :



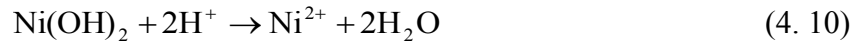
Como se aprecia, las cuatro reacciones anteriores indican líneas de transformación que dependen tanto de Eh como del pH; sin embargo, para ubicar con precisión su posición en el diagrama, se hace necesario llevar a cabo trabajo experimental bajo condiciones controladas de presión, temperatura, composición y manejo de muestras.

#### 4.5.2. Análisis termodinámico del sistema de reacción Ni-H<sub>2</sub>O.

De la Tabla IV.3, a partir de pH 9 inicia la precipitación de la especie Ni(OH)<sub>2</sub>, siendo la única especie precipitada e identificada hasta pH 13; por lo tanto, el mecanismo de reacción para el sistema Ni-H<sub>2</sub>O que se establece es el siguiente:



La reacción de transformación es la siguiente:



$$\Delta G^\circ = -17447.1 \text{ cal/mol}$$

Siendo la anterior reacción dependiente solo del pH del medio. El cálculo del pH de equilibrio de la anterior reacción indica que ésta se lleva a cabo a pH mayores a 7.6, aunque la precipitación del hidróxido de níquel se aprecia visualmente a partir de pH 9.

Del cálculo de las variaciones de la fuerza iónica con el pH para este sistema, mediante la Figura 4.21 se observa que al valor aproximado de pH de equilibrio (pH= 7.6), la fuerza iónica del Ni<sup>2+</sup> empieza a disminuir al iniciar la precipitación del hidróxido de níquel tal como lo predice la termodinámica.

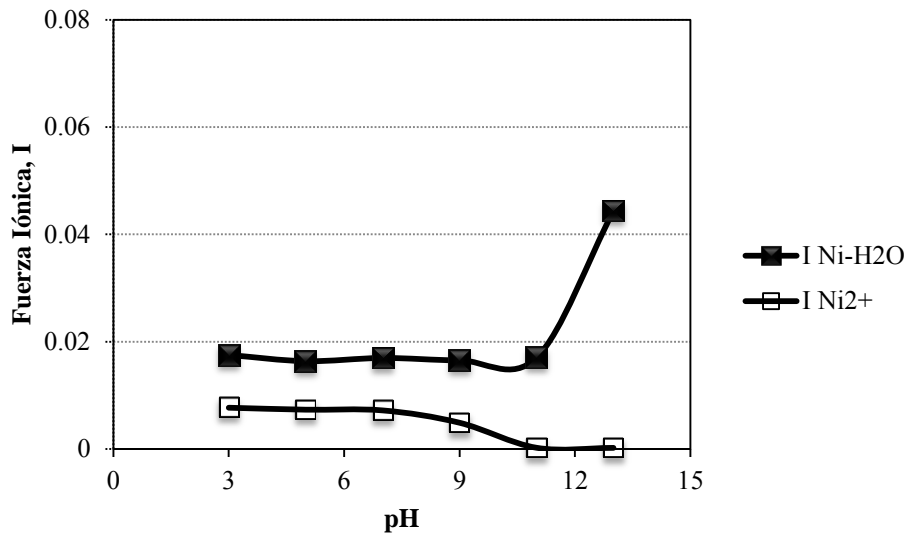
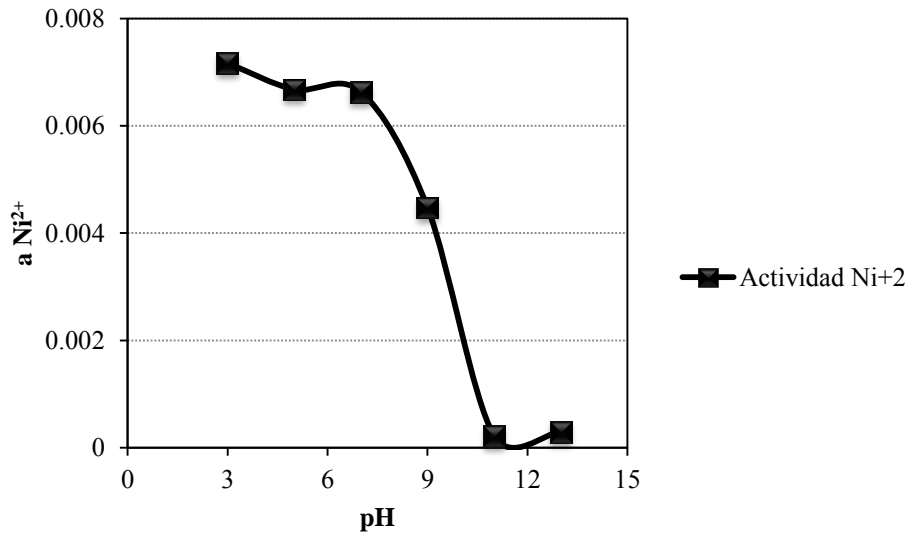


Figura 4. 21. Fuerza Iónica calculada para el sistema Ni-H<sub>2</sub>O en el rango de pH de 3 a 13.

En concordancia con el comportamiento de la fuerza iónica, la actividad del níquel en solución disminuye al mismo pH donde ocurre la disminución de la fuerza iónica y el inicio del proceso de precipitación del Ni(OH)<sub>2</sub>, debido a la disminución en la concentración del



$\text{Ni}^{2+}$  en el medio, con respecto al pH del mismo (ver Fig. 4.22).



**Figura 4. 22.** Cambios en la actividad calculada del  $\text{Ni}^{2+}$  con el pH del medio para el sistema  $\text{Ni-H}_2\text{O}$ .

Los resultados de los cálculos de fuerza iónica, coeficiente de actividad y actividad se incluyen en la Tabla IV.10 y los datos de los cálculos se incluyen en el anexo L.

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
I (Fuerza iónica) de la solución de $\text{Ni}^{2+}$	0.01753928	0.01637733	0.01697651	0.01653373	0.01702465	0.04438026
I (Fuerza iónica) del ión $\text{Ni}^{2+}$	0.00770718	0.00733617	0.0072045	0.0049021	0.00024095	0.00022205
$\gamma_{\pm} \text{Ni}^{2+}$ (Coef. de actividad)	1.859408	1.8209541	1.8408477	1.8261604	1.8424401	2.6822244
$a_{\text{Ni}^{2+}}$ (Actividad del $\text{Ni}^{2+}$ )	0.0071654	0.0066794	0.0066312	0.004476	0.000222	0.0002978

**Tabla IV. 10.** Valores calculados de actividad, coeficiente de actividad y fuerza iónica para el sistema  $\text{Ni-H}_2\text{O}$  a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.

Por su parte la Tabla IV.11 muestra los resultados de los cálculos de energía libre de reacción, y el pH de equilibrio para la reacción (4.10). La secuencia de cálculo se incluye en el anexo Ñ.

La ubicación de la línea de transformación de la reacción (4.10) en el respectivo diagrama de Pourbaix se muestra en la Figura 4.23.

Reacción	$a_{\text{Ni}^{2+}}$	$\Delta G^\circ$ Reacción (Kcal/mol)	K	pH
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	4.476E-03	-17.4471	6.25988E12	7.57

Tabla IV. 11. Valores de energía libre de reacción y constante de equilibrio para la reacción propuesta en el sistema Ni-H<sub>2</sub>O.

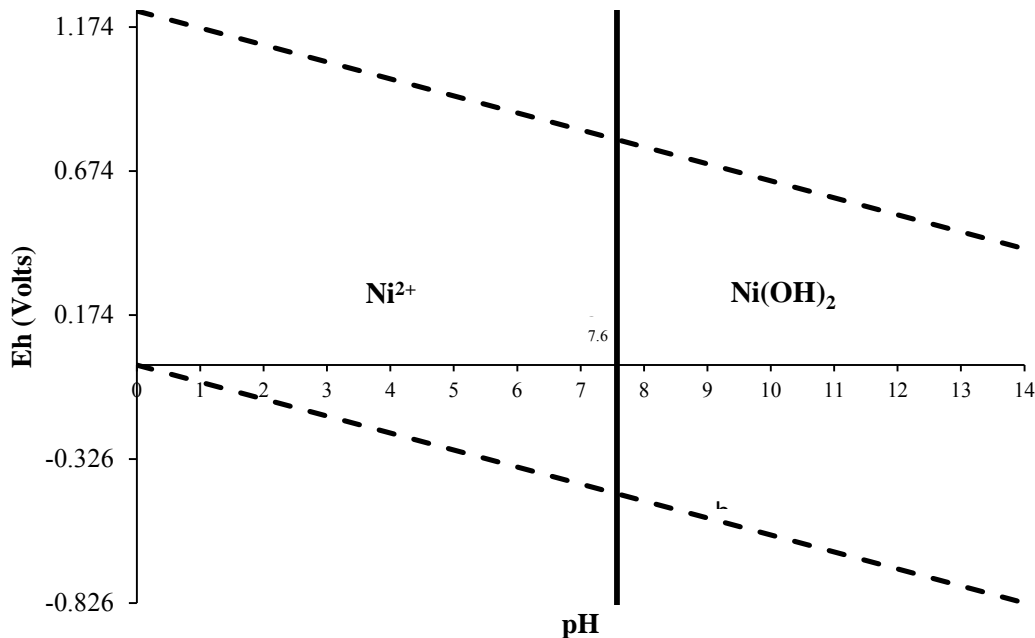
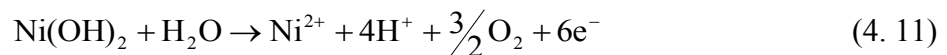


Figura 4. 23. Línea de transformación de la reacción (4.10) en el diagrama Eh-pH para el sistema Ni-H<sub>2</sub>O.

De la Figura anterior la línea vertical indica la ocurrencia de la reacción (4.10) la cual es dependiente del pH del medio (pH equilibrio = 7.6). Con la información fisicoquímica calculada se puede proponer o diseñar una reacción que limite el campo de estabilidad de la reacción (4.10) al ser dependiente tanto del pH como de Eh. La reacción propuesta es la siguiente:



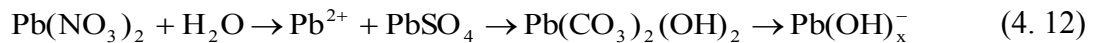
Como se puede apreciar la anterior reacción depende tanto de Eh como del pH; sin embargo, para ubicarla específicamente en el diagrama se requiere de experimentación adicional controlando y midiendo variables como concentración, presión, temperatura y pH del sistema.

### 4.5.3. Análisis termodinámico del sistema de reacción Pb-C-H<sub>2</sub>O.

Como lo indica la Tabla IV.4 visualmente desde pH del medio igual a 3 ocurre la formación de precipitado de plomo en forma de PbSO<sub>4</sub> y Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, de acuerdo a los resultados de los análisis por DRX. A pH 5 las especies vuelven a disolverse y a pH 7 se forman dos especies sólidas de hidrocerusita: Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> y Pb<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Finalmente al valor de pH de 13 todas las especies se redisuelven.

Como se hace referencia en la Sección 4.2.3, la presencia del carbono en este sistema experimental se debe a que éste está abierto al ambiente y el CO<sub>2</sub> se introduce y se transforma en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>205</sup>. La Tabla IV.7 muestra los resultados de análisis químico cuantitativo por espectrometría de absorción atómica a los medios líquidos de este sistema de reacción y por diferencia con respecto al plomo inicial mezclado en agua destilada (% w/w), se deduce la cantidad de plomo precipitado.

De la información anterior el proceso de reacción que se propone para este sistema es el siguiente:

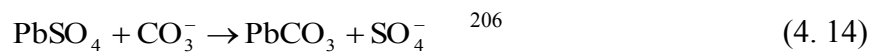


El sistema de reacciones que componen este mecanismo son:

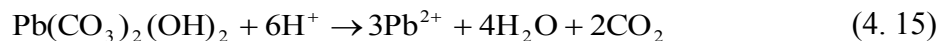
La formación de las especies sulfatadas y carbonatadas:



$\Delta G^\circ = -5975 \text{ cal/mol}$



Partiendo del hecho de que la hidrocerusita se presenta bajo condiciones alcalinas y que no se tiene la presencia del ión sulfato, la reacción de formación es la siguiente:



$\Delta G^\circ = -24617.8 \text{ cal/mol}$

Al igual que en los dos sistemas anteriores, las reacciones (4.13), (4.14) y (4.15) dependen enteramente del pH del medio. El rango de pH en el que se identificó la presencia de hidrocerusita coincide con los resultados reportados por (Pankow, 1991, pág. 457), como se muestra en la Figura 4.24.

<sup>205</sup> *cf.*, (Azareño, y otros, 2002)

<sup>206</sup> Por falta de algunos de los datos termodinámicos, que no se encuentran en tablas, no fue posible calcular el  $\Delta G^\circ$  de las reacciones 4.12 y 4.14.

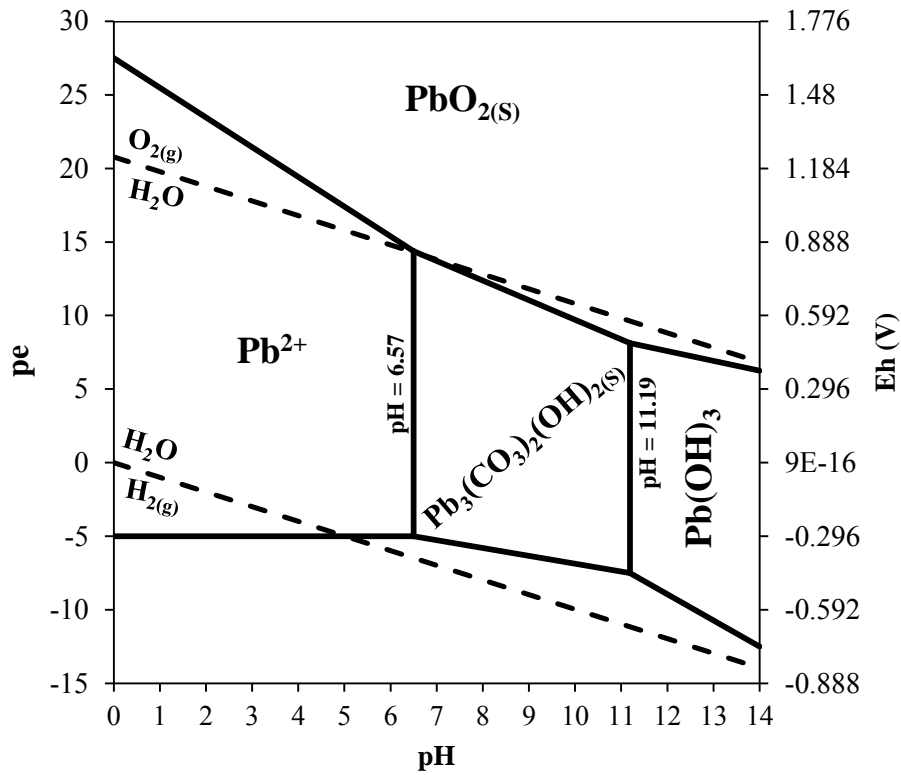


Figura 4. 24. Diagrama de equilibrio Eh-pH del sistema Pb-H<sub>2</sub>O en presencia de CO<sub>2</sub><sup>207</sup>.

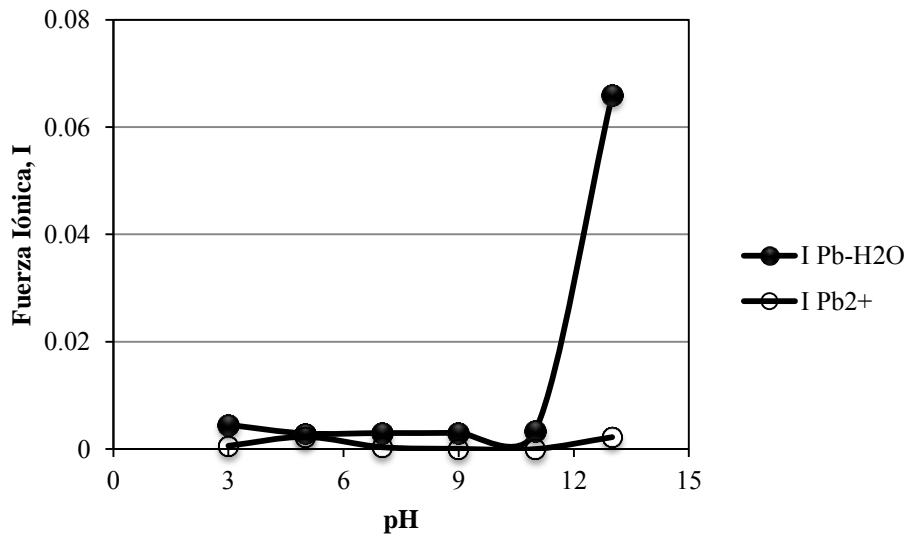


Figura 4. 25. Variación de los valores de fuerza iónica (I), de los iones de plomo y de la solución Pb-C-H<sub>2</sub>O, con el pH.

En cuanto al cálculo de los parámetros fisicoquímicos, la fuerza iónica muestra que en

<sup>207</sup> cf., N. de T. (Pankow, 1991, pág. 457)

el rango de pH de 3 a 11 no existe variación considerable de este parámetro y a partir de este último valor de pH la fuerza iónica del sistema se incrementa por la cantidad de reactivo que se adiciona para alcanzar los máximos valores de pH (Fig. 4.25). Además de lo anterior, la Figura 4.26 muestra los cambios en la actividad para la especie  $\text{Pb}^{2+}$  donde se aprecia que los valores máximos corresponden a los casos donde no hay precipitados de plomo al observar los máximos valores de concentración de plomo en solución (pH= 5 y 13, respectivamente).

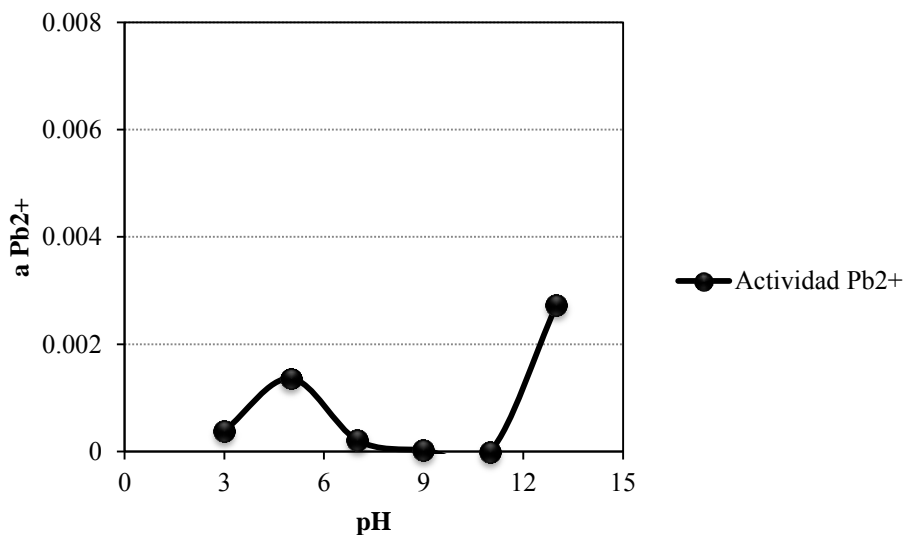


Figura 4. 26. Cambios en la actividad calculada del  $\text{Pb}^{2+}$  con el pH del medio para el sistema Pb-C- $\text{H}_2\text{O}$ .

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
I (Fuerza iónica) de la solución de Pb=	0.00450777	0.00291298	0.00299036	0.00302244	0.00340759	0.06595192
I (Fuerza iónica) del ión $\text{Pb}^{2+}$ =	0.00060668	0.0022542	0.00035430	4.40135E-05	0	0.00221641
$\gamma_{\pm} \text{Pb}^{2+}$ (Coef. de actividad)=	1.26596578	1.2087440	1.2117715	1.2130176	1.2275819	2.4647069
$a_{\text{Pb}^{2+}}$ (Actividad del $\text{Pb}^{2+}$ )=	0.00038402	0.001362	0.0002146	2.6695E-05	0	0.0027314

Tabla IV. 12. Resultados de los cálculos de fuerza iónica, coeficiente de actividad y actividad para el sistema Pb-C- $\text{H}_2\text{O}$  a los pH 3, 5, 7, 9, 11 y 13.

La Tabla IV.13 muestra los resultados de los cálculos de energía libre de reacción, y pH de equilibrio para las reacciones (4.13) y (4.15). La secuencia de cálculo se incluye en el anexo O.

Reacción	aPb <sup>2+</sup>	$\Delta G^\circ$ Reacción (Kcal/mol)	K	pH
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$	3.84E-04	-5.97514	24124.8	3.89
$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	2.14E-04	-24.6178	1.13747E18	6.01

Tabla IV. 13. Valores de energía libre de reacción y constante de equilibrio para la reacción propuesta en el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O.

Con la información anterior, se construyó el diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O, y que se muestra en la Figura 4.27.

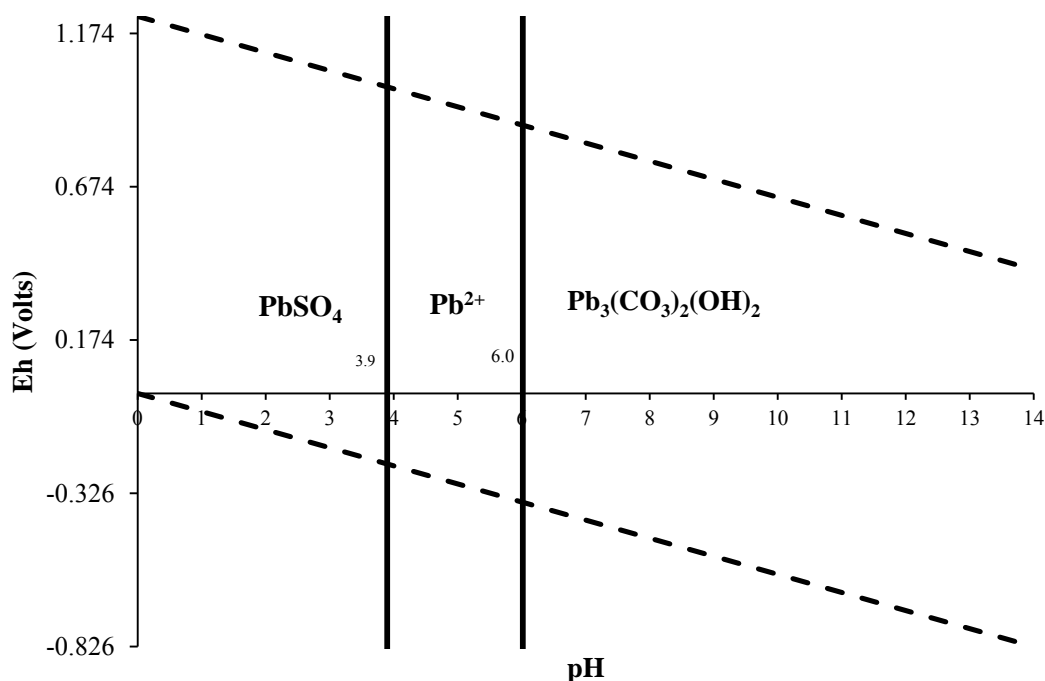


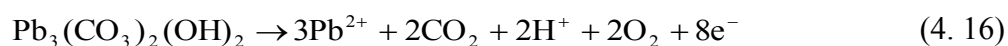
Figura 4. 27. Líneas de transformación de las reacciones (4.13) y (4.15) en un diagrama Eh-pH para el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O.

Termodinámicamente la reacción de formación del sulfato de plomo tiene lugar a pH mayor a 3.89, aunque visualmente se aprecia a partir de pH 3. Por otra parte, la reacción de

precipitación de la hidrocerusita se predice termodinámicamente a partir de pH 6 y físicamente se comienza a observar a pH 7.

A partir de pH 11 inicia la re-disolución de la hidrocerusita. De acuerdo a la literatura<sup>208</sup> a pH 11.19 la hidrocerusita se transforma en la fase iónica  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ .

De la Figura 4.27 por lo tanto, se establece que a pH no mayor a 3.89 coexisten el sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ) y el plomo en solución. A pHs mayores a 3.89 y hasta 6.01, todo el plomo se encuentra en solución. De pH 6 a 11.19 las fases estables son la hidrocerusita ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) y  $\text{Pb}^{2+}$ . Por último a pH mayores a 11.19 solamente existe la especie iónica  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ . Con la información anterior se pueden diseñar reacciones de transformaciones de fase o de estabilidad en función del pH y de Eh que delimiten las líneas de transformación verticales (dependientes solo del pH del medio). Una posible reacción sería la siguiente:



Esta reacción indica una línea de transformación que depende del pH y del potencial electroquímico del sistema; sin embargo se hace necesario llevar a cabo trabajo experimental encaminado a ubicar con exactitud su posición en el diagrama de la Figura 4.27.

#### **4.6. Medición de Conductancia, Conductividad, ORP (Potencial oxido-reducción) y pH del sistema Cu-S -H<sub>2</sub>O.**

Con el propósito de notar cambios de fase de estado, es decir de detectar el momento en el que comienza la transformación de especies iónicas a especies precipitadas, se hizo uso de una celda de conductividad para detectar cambios de conductividad que indicaran los cambios de fase. Se inició con el sistema de cobre  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , utilizando la celda de conductividad y variando el pH en el rango de 4 a 11 que es dentro del cual se realizan los cambios de especies; a pesar de que la línea resultante de las mediciones de conductancia muestra algunas ligeras variantes, estas variantes no coinciden con los pH utilizados que predice la termodinámica a los cuales se dan los cambios de fases; a demás se hicieron las mismas mediciones a un sistema de solo agua con modificadores de pH  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{KOH}$  y los resultados fueron una línea de tendencia similar, por lo que se repitió el experimento

---

<sup>208</sup> cf., N. de T., *ibis.*, (1991, pág. 457)

cambiando los modificadores de pH a HCl y NH<sub>3</sub>OH, notándose la misma tendencia de las líneas como se muestra en la gráfica de la Figura 4.28. Por lo tanto, se puede decir que la tendencia de las líneas se debe al cambio de pH y no al cambio de fase.

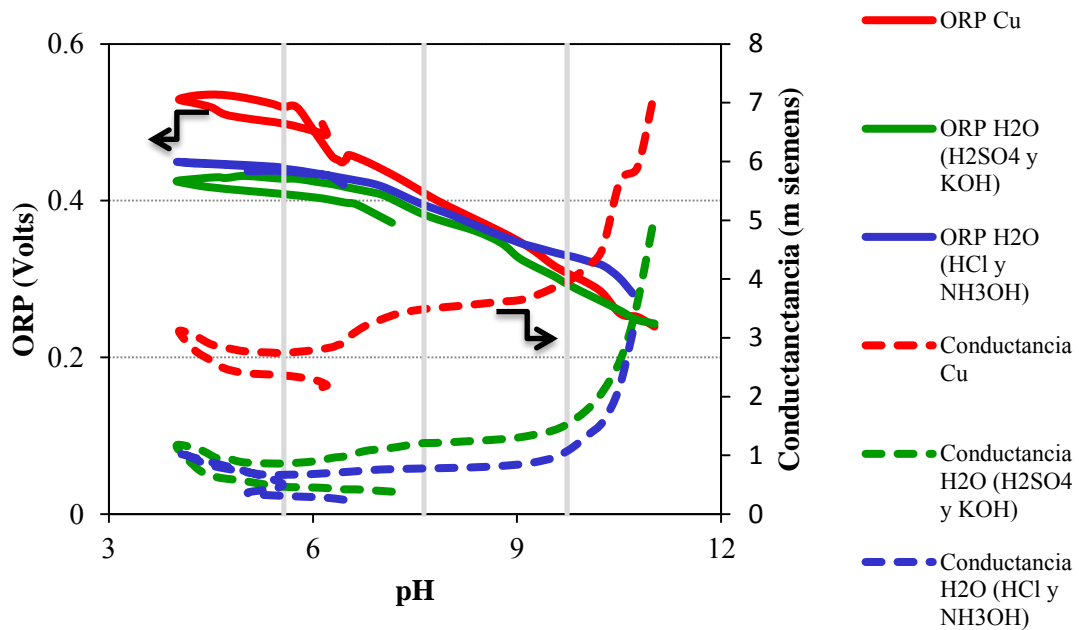


Figura 4. 28. Gráfica de los valores de conductancia y ORP del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

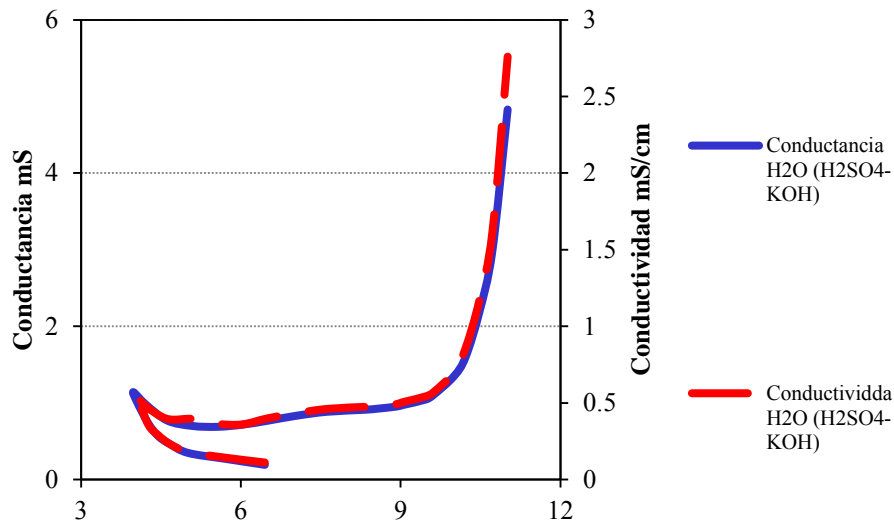


Figura 4. 29. Gráfica de los valores de conductancia y conductividad del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

Por ser la conductancia una propiedad intensiva de la materia, se pensó que esa era la razón por la que la conductancia no sirve para detectar cambios de fase pero, a diferencia la



conductividad como propiedad extensiva de la materia, esa propiedad si permitiría encontrar cambio. Por dicha razón se midió también la conductividad y como resultados se observa que tanto la conductancia como la conductividad tienen el mismo comportamiento (Fig. 4.29), por lo cual ninguna de las dos es útil para este propósito, y lo que indica que tanto las especies en solución como las especies precipitadas son conductoras. Los valores de las mediciones anteriores se muestran en el anexo P.

#### 4.7. Caracterización de especies sólidas de un sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O por la técnica de difracción de rayos X.

Los resultados de los análisis mostraron que se forman dos especies sólidas que son sulfato de plomo PbSO<sub>4</sub> a pH 2 (Fig. 4.30), y un hidroxicarbonato de cobre y níquel (Cu, Ni)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> a pH 11 y 12.5 (Fig. 4.31), por lo que podemos decir que al igual que en el

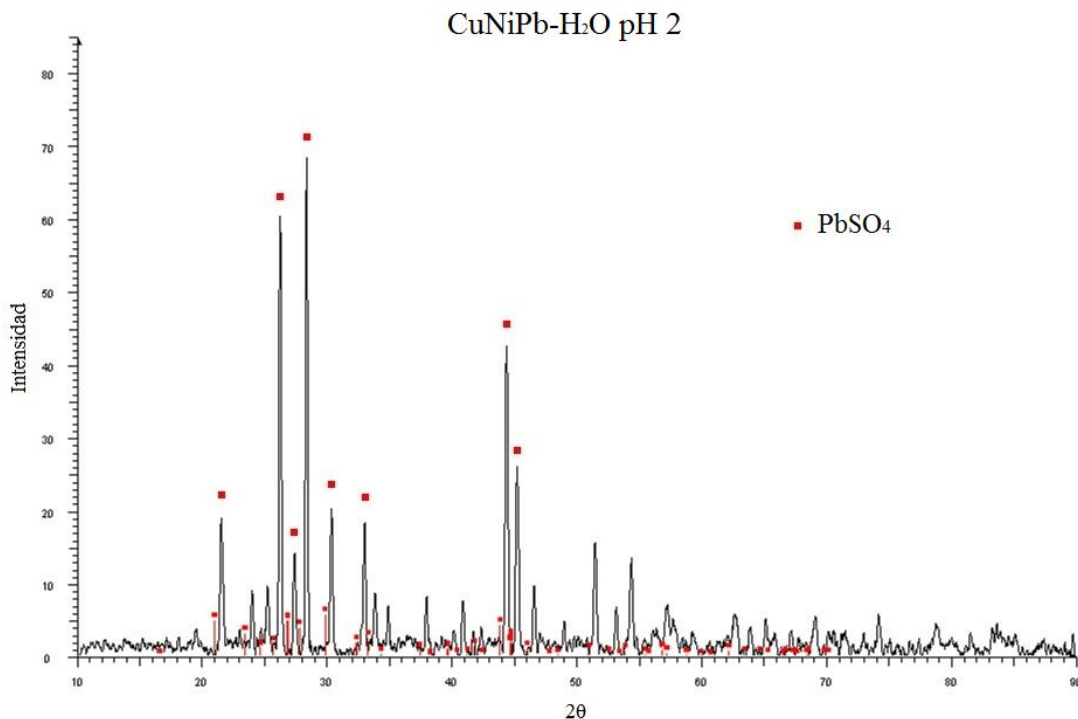


Figura 4. 30. Identificación por DRX de la especie sulfato de plomo PbSO<sub>4</sub> en el sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 2.

sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O en el sistema simultáneo de los tres elementos el plomo precipita a pH's ácidos por debajo del pH 3, en cuanto a los pHs donde precipitan las tres especies no se

encontraron que se formen las mismas especies que se forman en los sistemas individuales, como lo es que a pH 11 precipitan las tres como  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  y  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  en sistemas individuales, por lo cual deben existir cierta cantidad de reacciones intermedias al encontrarse juntos los tres metales ya que el  $\text{CO}_3$  que originalmente se introduce al sistema por medio del plomo termina interactuando con los otros dos metales de cobre y níquel. Los difractogramas de cada solución se muestran en el anexo Q, y la distribución de la presencia de cada una de estas especies a lo largo de la escala de pH en las soluciones se muestra en la Tabla IV.14.

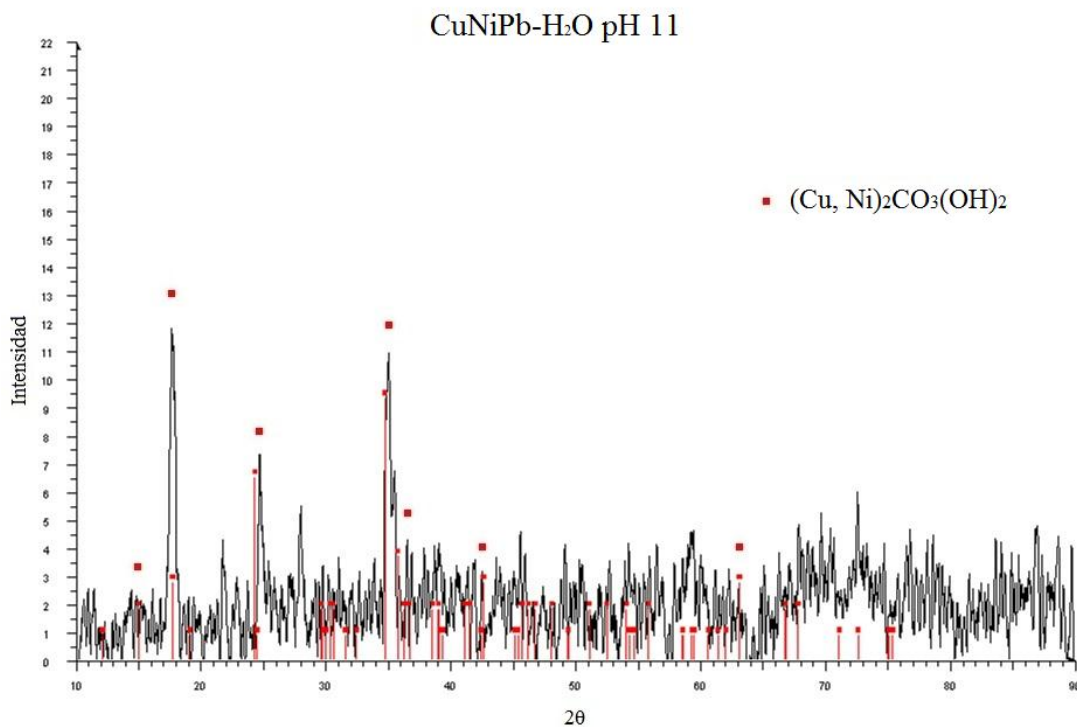


Figura 4. 31. Identificación por DRX de la especie glaukosphaerita  $(\text{Cu, Ni})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  en el sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 11.

pH	$\text{PbSO}_4$	$(\text{Cu, Ni})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
2	$\Delta$	
11		$\Delta$
12.5		$\Delta$

Tabla IV. 14. Resultados de la caracterización de especies precipitadas del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O por la técnica de difracción de rayos X.

## Capítulo V

### Procedimiento propuesto para la precipitación de especies de Cobre, Plomo y Níquel en un efluente contaminado.

Se disolvieron simultáneamente las sales de Cu, Pb y Ni (las sales fueron sulfato de cobre  $\text{CuSO}_4$  al 98% de pureza\*<sup>209</sup>, sulfato de níquel hexa-hidratado  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  al 98% de pureza\*, nitrato de plomo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  al 99% de pureza\*, en agua destilada para establecer una secuencia de limpieza del efluente, en base a las predicciones termodinámicas que se pueden hacer al saber a qué pH precipitan las especies en cada uno de los sistemas individuales, y a lo observado experimentalmente al disolver las sales de manera separada, pero ahora considerando que se encuentran los tres metales juntos en un solo sistema y esperando que se sigan comportando de la misma forma en la precipitación. Las concentraciones iniciales de cada metal fueron de 160 ppm.

Superponiendo los diagramas de equilibrio mostrados en las Figuras 4.20, 4.23, y 4.27 respectivamente, obtenemos la Figura 5.1 la cual sirve preliminarmente como guía para hacer las predicciones antes mencionadas de cómo posiblemente se comportaran los tres metales Cu, Ni y Pb en un mismo sistema simultáneo y permitirá observar las explicaciones sobre la formación de especies sólidas y acuosas de cada constituyente del sistema cuando se definan potenciales particulares, sin embargo es necesario mencionar que dicho comportamiento se lleva a cabo solo en los sistemas individuales ya que en un sistema real simultáneo que contenga los tres metales de Cu, Ni y Pb aunque el comportamiento que tengan los metales será similar, las especies que se formarán serán otras como se menciona más adelante. Del diagrama las líneas verticales y los compuestos en negro pertenecen al sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$ , las líneas verticales y los compuestos en azul pertenecen al sistema Ni- $\text{H}_2\text{O}$  y las líneas verticales y compuestos en rojo pertenecen al sistema Pb-C- $\text{H}_2\text{O}$ .

De la información obtenida de los sistemas individuales Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$ , Ni- $\text{H}_2\text{O}$  y Pb-C- $\text{H}_2\text{O}$  se establece el mecanismo de precipitación selectiva de las especies de Cu, Ni y Pb en un sistema simultáneo de acuerdo al siguiente procedimiento: A valores de pH menores a 4 se espera precipitar solamente a las especies de plomo y permanecerán en solución el cobre y el níquel. Al modificar el pH del efluente en un valor de 7 cristalizará el cobre en forma de

\*<sup>209</sup> \*Reactivos Analíticos marca "Alyt".

hidroxisulfato y finalmente al fijar el pH del medio en valores mayores a 10 el níquel precipitará en forma de hidróxido. La Figura 5.2 muestra el difractograma de los sólidos precipitados a pH 2 y 3. Como se puede apreciar, la especie identificada por DRX es el sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ). El plomo residual en solución de acuerdo al análisis por espectrofotometría es de 0.1 ppm, mientras que el cobre y el níquel permanecen en solución.

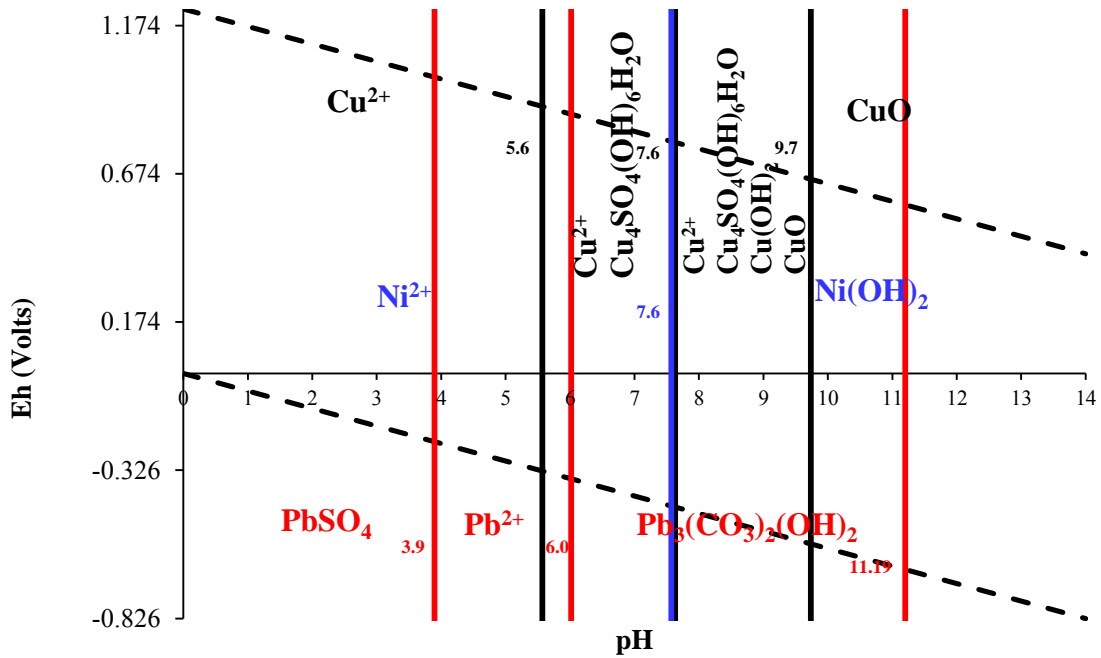


Figura 5. 1. Líneas de transformación de los sistemas Cu-S-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-C-H<sub>2</sub>O.

Por su parte el difractograma de la Figura 5.3 indica que a pH 7.5 los precipitados identificados pertenecen a las especies de cobre y níquel, aunque en este último los picos presentan muy baja intensidad, lo que indica el inicio de la precipitación del níquel, considerando que el pH en equilibrio para el sistema Ni-H<sub>2</sub>O es de 7.6. El análisis químico cuantitativo señala que el contenido de cobre y plomo en solución es de 0 ppm, mientras que para el níquel se reporta de casi 60 ppm. Finalmente, a pH 11 la especie precipitada es el hidróxido de níquel de acuerdo al difractograma de la Figura 5.4 que coincide con las tarjetas de los compuestos  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y  $\text{NiOOH}$ , a pH 11 no se tienen compuestos de cobre debido a que los análisis cuantitativos por espectrofotometría de absorción atómica indican que desde pH 7.5 no hay rastros de cobre y ni plomo en solución. El análisis químico al agua residual muestra que el contenido de Cu, Ni y Pb es de 0 ppm.

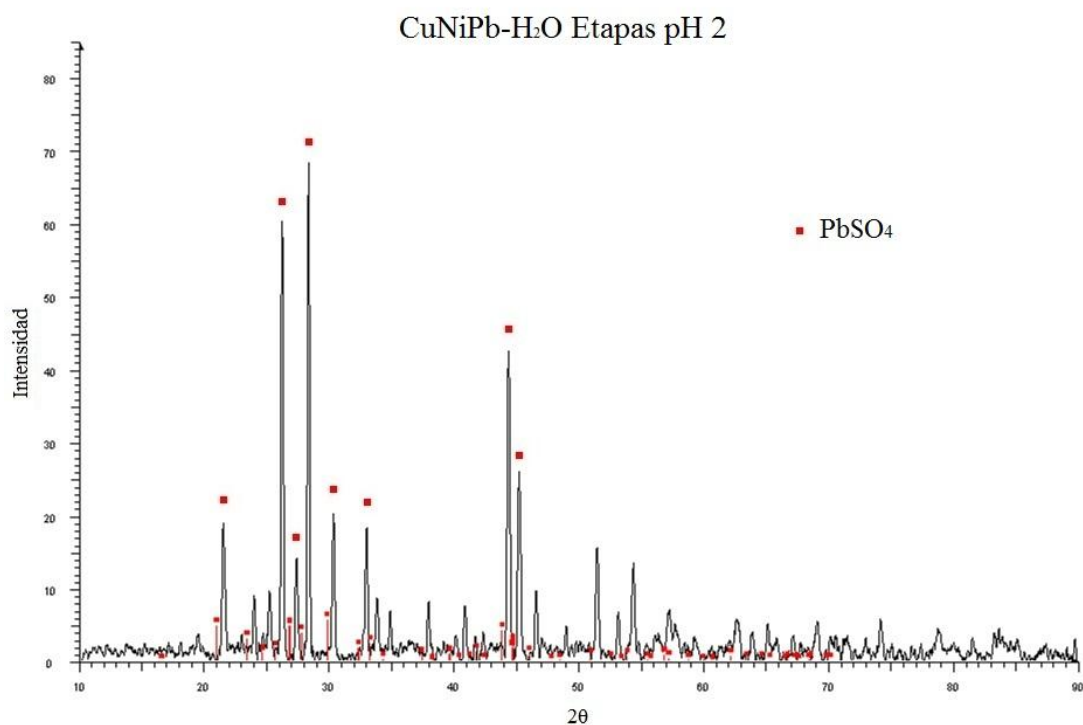


Figura 5. 2. Difractograma de los precipitados a pH 2 y 3 para el efluente contaminado con Cu, Pb y Ni.

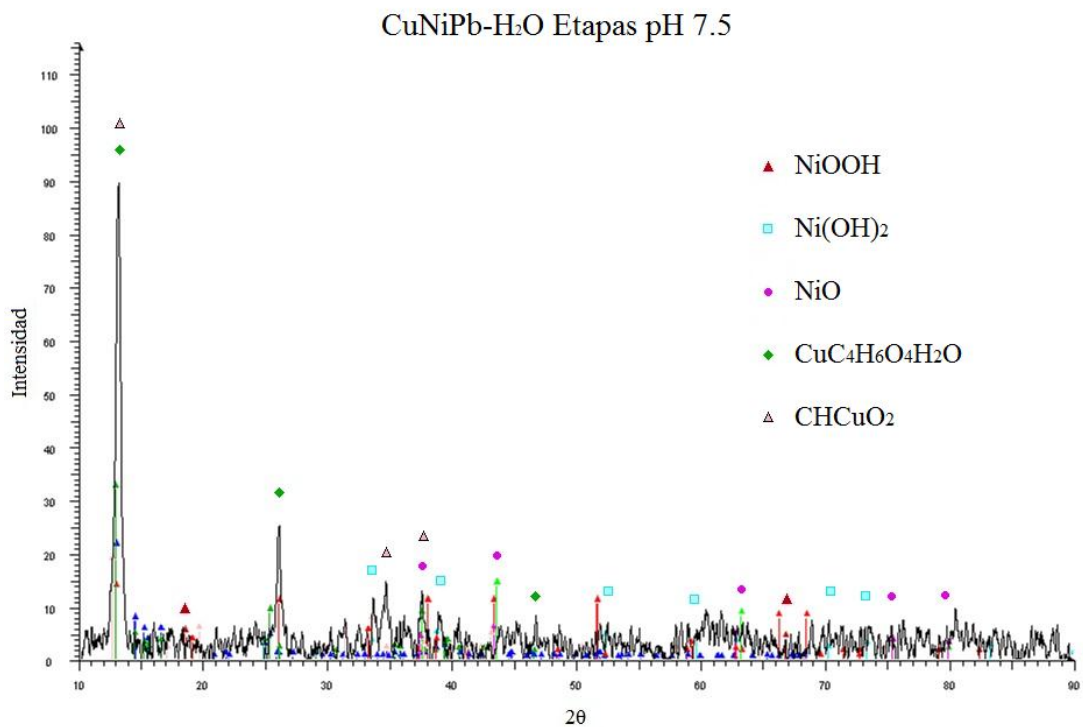


Figura 5. 3. Difractograma con la evidencia de la precipitación de especies de cobre e inicio de precipitación de especies de níquel.

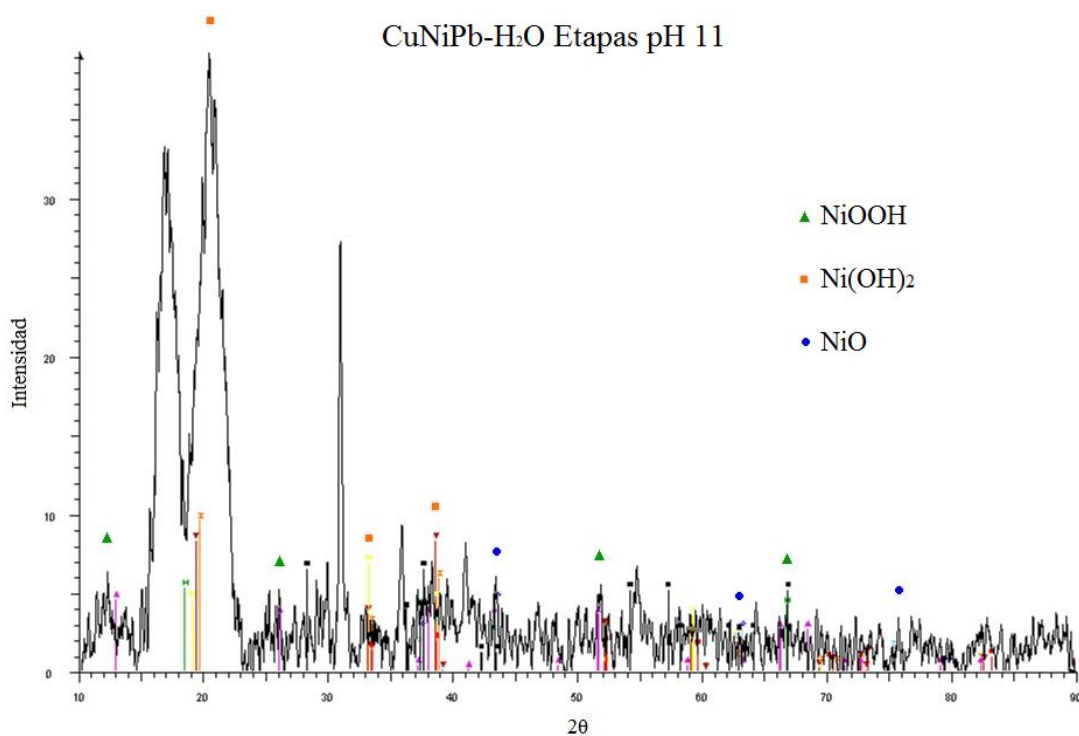


Figura 5. 4. Resultados del análisis por DRX los sólidos precipitados a pH 11.

Las Tablas V.1 y V.2 muestran un resumen de lo descrito anteriormente.

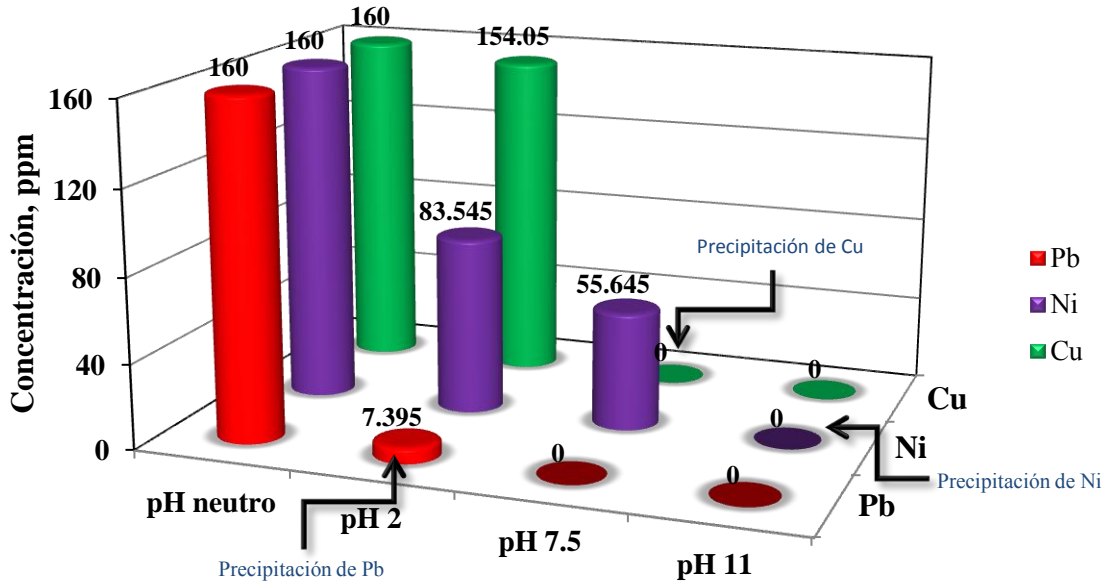
pH	PbSO <sub>4</sub>	CuC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	NiOOH	Ni(OH) <sub>2</sub>
2	Δ			
7.5		Δ	Δ	Δ
11			Δ	Δ

Tabla V. 1. Especies identificadas por DRX y precipitadas selectivamente del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O.

Metal	Concentración inicial de las especies	Concentración de la muestra a pH 2 después de haber precipitado al Pb	Concentración de la muestra a pH 7.5 después de haber precipitado al Cu	Concentración de la muestra a pH 11 después de haber precipitado al Ni
Cu <sup>2+</sup>	160	154.05	0	0
Ni <sup>2+</sup>	160	83.545	55.645	0
Pb <sup>2+</sup>	160	7.395	0	0

Tabla V. 2. Resultados del análisis químico cuantitativo por espectrofotometría de absorción atómica del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O al variar el pH del medio.

En la Figura 5.5 se puede apreciar de forma visual la disminución que se da de los metales en solución a través de cada una de las etapas de precipitación, de forma selectiva.



**Figura 5. 5. Gráfica de la precipitación selectiva o por etapas de los metales Cu, Ni y Pb al variar el pH de la solución contaminada.**

Para promover una elevada reacción-separación es indispensable ajustar el pH con exactitud, y para ayudar a acelerar el proceso, la agitación y la centrifugación son mecanismos útiles. Para llevar a cabo el proceso a una escala planta o piloto, es necesario hacer el diseño más específico tanto del equipo que realizará dicha tarea como de la forma más práctica en la que se realizará la sedimentación de los sólidos.

La agitación es útil y necesaria en la etapa del ajuste del pH al momento de incorporar los modificadores de pH; la centrifugación ayuda a para promover la sedimentación de los sólidos y a acortar el tiempo de separación de los mismos, pero se puede hacer uso de alguna otra técnica para separar los precipitados como por ejemplo utilizar un filtro o incluso se puede hacer uso de algún aglomerante que ayude a que todas las partículas sólidas se aglomeren para facilitar la extracción y así eliminar la parte de la centrifugación.

La flotación también podría ser una alternativa para extraer las especies sólidas una vez que hayan precipitado, sin embargo este proceso implicaría hacer uso de colectores, lo cual además de significar un costo, contamina al efluente con los residuos de los colectores, y

sin embargo solo modificando el pH se promueve la precipitación de las especies y ellas por sí mismas sedimentan en un lapso de tiempo que puede ser reducido como ya se mencionó anteriormente haciendo uso de la centrifugación o alguna otra técnica que ayude a sedimentar o separar las especies sólidas del efluente. En caso de que se decida optar por la flotación, habrán de hacerse pruebas preliminares para ver que recuperaciones se alcanzan con la flotación.

Para realizar la precipitación de Cu, Ni y Pb con la información recabada a una escala mayor, es necesario contar con un equipo adecuado que permita tener las condiciones necesarias para realizar el proceso.

Existen en el mercado varios tipos de equipos sedimentadores cuyo diseño está bien estudiado y definido para realizar la sedimentación según lo requiera cada caso, ya que ahondando más en el tema existen varios tipos de mecanismos de sedimentación que no se mencionarán a fondo en este documento, pero para tener una noción de ellos, solo se mencionan por nombre brevemente, como por ejemplo lo son: caída libre o sedimentación individualizada; sedimentación coalescente o difusa; sedimentación masiva o impedida, de flujo pistón; sedimentación en compresión o especiamiento; sedimentación individualizada; sedimentación masiva. Y en cuanto a los equipos también existen varios tipos según sea el uso, el tipo de sólido y tipo de mecanismo de sedimentación, etc., entre los cuales se encuentran los sedimentadores analíticos, granulómetros, sedimentómetros, sedimentadores separativos, sedimentadores estáticos, sedimentadores dinámicos, sedimentadores lamelares, entre otros<sup>210</sup>.

Los sedimentadores lamelares son utilizados con mucho éxito en el tratamiento de aguas residuales, y se dice que optimizando su diseño hidrodinámico y mejorando los mecanismos auxiliares de remoción de sedimentos. Los lamelares son instalaciones que pueden ser utilizadas eficazmente en tratamientos de aguas residuales en condiciones especiales, siendo susceptibles por sus dimensiones a su incorporación a plantas compactas, embarcables o transportables, así que en ellos se tiene otra alternativa para usar<sup>211</sup>.

Con la experiencia que se tuvo en el laboratorio y echando a volar la imaginación, se puede también proponer algún tipo de equipo para la separación de los precipitados, quizá

---

<sup>210</sup> *cf.*, (Gutiérrez Lavín & Bueno de las Heras)

<sup>211</sup> *cf.*, *ibis.*, (Los sedimentadores lamelares en el tratamiento de aguas residuales)



algún equipo tipo hidrociclón sería útil para este propósito, sin embargo este tipo de equipo requiere de mucha energía, por lo que sería muy cuestionable su uso a escala industrial o piloto, pero este equipo puede servir de inspiración para innovar en el diseño de un equipo más adecuado a las necesidades del proceso, como una columna ciclón o columna centrífuga, cuyo principio estaría inspirado en las columnas de flotación tradicionales, pero teniendo un diseño tal que la entrada de la alimentación sea en espiral para promover un flujo tipo ciclón. Si se contemplara su uso y pensando más a detalle en el proceso y el equipo a grandes rasgos, se sugiere el diseño de dicho reactor con las siguientes características:

El reactor escala piloto sería una celda tipo columna ciclón, circular de unos 60 litros de capacidad, que sería alimentada por un tanque de acondicionamiento en el que se acondicionará el efluente previamente, y el cual deberá contar con un sistema de agitación para realizar la mezcla de los modificadores de pH.

Primeramente en el tanque de acondicionamiento, el pH deberá ser modificado al pH de precipitación utilizando los modificadores de pH, entonces la solución deberá ser sometida a un tiempo corto de agitación, posteriormente la columna ciclón sería llenada por la alimentación con el efluente contaminado con las especies de Cu, Ni y Pb; y sería sometida al proceso de centrifugado, una vez finalizada la centrifugación y que los sólidos hayan sedimentado en el fondo de la celda, se realizaría la decantación por el fondo de la columna ciclón por la salida de colas, y ya que se hayan decantado los sólidos y desviado para darles un manejo adecuado, la solución que ya no contiene metales pesados puede ser neutralizada y posteriormente liberada.

En el caso específico del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O, se tienen dos opciones para realizar la extracción de los metales, la primera se llevaría a cabo en un proceso de tres etapas en caso de que se quiera hacer la extracción selectiva metal por metal y no todos a la misma vez, considerando los pH a los que precipita cada metal, la primera etapa sería para eliminar al plomo a pH 3, la segunda etapa sería para eliminar al cobre a pH 7.5 y en la tercera etapa se eliminaría al níquel a un pH 11; y la segunda opción para la extracción de los metales es realizar el proceso en una sola etapa pero en este caso eliminando a los tres metales a la misma vez llevando la solución hasta un pH 11 que es la condición a la que precipitan los tres metales simultáneamente.

La agitación es necesaria que se realice al momento de agregar los modificadores de pH para que el homogenizado de la solución y la lectura del pH sean los adecuados, así como para que se promueva con mayor rapidez el proceso de precipitación, sin embargo deberá tomarse en cuenta que una vez formados los precipitados la agitación impide que los precipitados sedimenten, por lo cual en caso de interrumpir la agitación en el tanque de acondicionamiento, ahí mismo podría darse parte de la sedimentación, pero será en la columna en donde la centrifugación ayudará a acelerar el proceso de sedimentación de los sólidos.

No es necesario que el sistema sea aireado para que se lleve a cabo la precipitación, sin embargo la aireación podría utilizarse como método de agitación, recordemos que aunque las soluciones no fueron aireadas el sistema del Pb tiene una gran afinidad por el CO<sub>2</sub> de la atmósfera.

En el caso de implementar un sedimentador de lamelas al proceso, también se requeriría de un tanque acondicionador del efluente para modificar el pH, unido en circuito al sedimentador de lamelas en donde se pasaría el efluente para eliminarle los sólidos. Este tipo de equipo es conocido por su versatilidad y eficiencia, sin embargo tendrían que realizarse pruebas preliminares para determinar los tiempos de residencia requeridos que permitan un buen porcentaje de extracción de sólidos.

## Capítulo VI

### Conclusiones y Recomendaciones

#### 6.1. Conclusiones.

Los resultados de las mediciones y observaciones experimentales en el presente estudio sobre el comportamiento del sistema Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O conducen a establecer las siguientes conclusiones:

##### SISTEMA Cu-H<sub>2</sub>O:

El estudio experimental del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O concluye los siguientes puntos:

1. Termodinámicamente en el rango de pH de 5.6 y 7.6 coexisten el cobre en solución y el Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Del pH 7.6 a 9.7 las fases que son estables son el Cu<sup>2+</sup>, Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, Cu(OH)<sub>2</sub> y CuO. Por último a pHs menores a 5.6 solamente existe el cobre en solución y a pHs mayores a 9.7 la fase precipitada estable es el CuO.
2. Experimentalmente en el rango de pH de 3.0 a 5.5 no precipitan especies de cobre y se tiene Cu<sup>2+</sup>. En el rango de pH de 8.0 a 10.0 co-existen las tres especies cristalinas Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, Cu(OH)<sub>2</sub> y CuO; mientras que en los valores de pH de 6.0 a 7.5 se encuentra la especie Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O y de 10.5 a 13.0 precipita el CuO.
3. La secuencia de reacción que se establece dependiente del pH es:  
$$\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CuO}$$

##### SISTEMA Ni-H<sub>2</sub>O:

El estudio experimental del sistema Ni-H<sub>2</sub>O concluye los siguientes puntos:

4. Termodinámicamente en el rango de pH de 0 a 7.57 existe el níquel, del pH 7.57 al 14 existe el Ni(OH)<sub>2</sub> y, a ambos lados, de la línea de equilibrio al pH 7.57 coexisten ambas especies.

5. Experimentalmente, en el rango de pH de 3.0 a 7 no precipitan especies de níquel y se tiene  $\text{Ni}^{2+}$ . En el rango de pH de 9.0 a 13.0 existen la especie cristalina  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .
6. En este sistema Ni-  $\text{H}_2\text{O}$  solo se presenta la transformación de  $\text{Ni}^{2+}$  a una sola y única especie cristalina que es él  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , por lo que el mecanismo de reacción que se establece dependiente del pH es:  

$$\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$$

#### SISTEMA Pb- $\text{H}_2\text{O}$ :

El estudio experimental del sistema Pb-C- $\text{H}_2\text{O}$  concluye los siguientes puntos:

7. Termodinámicamente, en el rango de pH de 0.0 y 3.89 coexisten el sulfato de plomo  $\text{PbSO}_4$  y el plomo en solución. Del pH 3.89 a 6.01 las fases que son estables son el  $\text{Pb}^{2+}$  y el  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , de pH 6.01 a 11.19 la fase estable es el  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Por último a pH mayores a 11.19 solamente existe la especie  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ .
8. Experimentalmente en el rango de pH 0.0 a 3.0 coexisten las especies de  $\text{PbSO}_4$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , en el pH de 5.0 no precipitan especies de plomo y se tiene  $\text{Pb}^{2+}$ . En el rango de pH de 7.0 a 11.0 coexisten las especies  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , mientras que a pH 13 se encuentra el plomo en solución como la especie  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ .
9. La secuencia de reacción que se establece dependiente del pH es:  

$$\text{PbSO}_4 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_3^-$$

#### SISTEMA Cu-Ni-Pb- $\text{H}_2\text{O}$ :

10. En un sistema donde se encuentran las especies Cu, Ni y Pb simultáneamente es posible aplicar los criterios analizados para la extracción en los sistemas individuales, Cu- $\text{H}_2\text{O}$ , Ni- $\text{H}_2\text{O}$  y Pb- $\text{H}_2\text{O}$ , ya que en una solución que contiene a los tres metales es posible precipitar únicamente al Pb como sulfato en un pH ácido de 2 o menor de 3.89, así mismo a pH de 11 y 12.5 o mayores a 7.57 es posible precipitar al Cu y al Ni como hidroxicarbonatos.

11. En un sistema donde se encuentran las especies Cu, Ni y Pb simultáneamente es posible separar selectivamente a cada metal, si es que así se requiriera o bien separarlos de forma conjunta. En caso de que se quiera realizar una separación selectiva la ruta puede ser la siguiente: llevar la solución a un pH de 2 y precipitar el plomo, después llevar la solución a un pH de 7.5 y precipitar el cobre, y por último llevar la solución a un pH de 11 y precipitar el níquel.
12. En un sistema donde se encuentran las especies Cu, Ni y Pb simultáneamente es posible separar conjuntamente a los tres metales a la vez, llevando la solución a un pH de 11.

#### LA CONCLUSIÓN GLOBAL:

- Es posible limpiar un efluente contaminado con metales pesados de Cu, Ni y Pb en solución sin utilizar químicos más que modificadores de pH y eliminar dichas especies por precipitación al 100%.

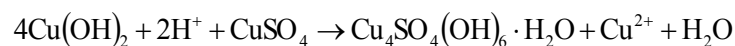
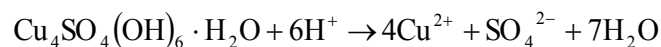
La precipitación de metales pesados para el saneamiento de aguas contaminadas sin la intervención de químicos podría ser de trascendental importancia en la preservación de la salud de los seres vivos en general y principalmente de los seres humanos.

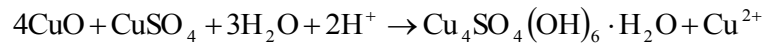
#### 6.2. Aportaciones del trabajo.

Como parte del trabajo experimental a través del desarrollo de la investigación, se consiguen aportaciones importantes como las siguientes:

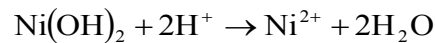
- Se establecieron las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso de transformación de fases a través de los diferentes pH del cada uno de los sistemas de estudio Cu-S-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O y Pb-C-H<sub>2</sub>O.

SISTEMA Cu-H<sub>2</sub>O:

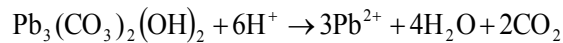
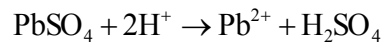




SISTEMA Ni-H<sub>2</sub>O:



SISTEMA Pb-H<sub>2</sub>O:



- Se comprueba que no es necesario someter el efluente a un proceso adicional de flotación, ya que la precipitación realizada de esta forma, es suficientemente eficiente para eliminar en su totalidad a los metales pesados del efluente.
- Se brinda el diseño de un proceso el cual logró con efectividad limpiar un efluente selectivamente, extrayendo por separado cada uno de los metales contaminantes, dicho proceso se realizó sin la necesidad de contaminar ningún otro medio como si sucede con la mayoría de los procesos de limpieza.

### 6.3. Trabajo futuro.

En base a los resultados obtenidos y a las observaciones de los resultados de este trabajo, es importante dar algunas recomendaciones o sugerencias que pudieran ser útiles para darle continuidad a este u otros trabajos posteriores relacionados al tema como son las siguientes:

- Estudiar el efecto de la tensión superficial en la precipitación.
- Establecer los mecanismos de precipitación de otros metales pesados como el cadmio y el mercurio.
- Ver la influencia en la precipitación al agregar más especies al sistema.
- Aplicar el proceso a un sistema real.

## Referencias

- ALBA ELÍAS, F., VERGARA GONZÁLEZ, E. P., ORDIERES, J. B., MARTÍNEZ DE PISTÓN, F., GONZÁLEZ MARCOS, A., & ORTIZ MARCOS, I. (s.f.). Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados empleando compost usado de champiñon como agente bioregenerador. 16.
- ALVEZ, Z. C. (1995). Qualidade da água. Meio Ambiente por inteiro. *Jornal da Secretaria Municipal do Meio Ambiente* (1), 7.
- ANDRÉS CABREERIZO, D. M., BARRIO, J., & ANTÓN, J. L. (2008). *Física y Química 1o Bachillerato*. Editex.
- ATHAR, M., & VOHORA, S. B. (1995). *Heavy metals and environment, Man and Environment Series*. New Age International.
- AVERY, H. E., & SHAW, D. J. (1987). *Cálculos básicos en química física*. Reverte.
- AYLWARD, G., & FINDLAY, T. (1998). *SI CHEMICAL DATA* (4 ed.). John Wiley & Sons.
- AZAREÑO, O. A., NUÑEZ, J. P., FIGUEROA, L. A., LEÓN, D. E., FERNANDEZ, S. S., ORIHUELA, S. R., Y OTROS. (2002). Flotación de Minerales Oxidados de Plomo. *Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 5 (10), 34-43.
- BARLOW, M., & CLARKE, T. (2003). *Blue Gold: The Battle Against Corporate Theft of the World's Water*. Earthscan.
- BARLOW, M., & CLARKE, T. (2004). *Oro azul: las multinacionales y el robo organizado de agua en el mundo*. Paidós.
- BAUTISTA ZUÑIGA, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados, Libros tecnológicos* (Vol. 1). UADY.
- BERG, J. M., STRYER, L., & TYMOCZKO, J. L. (2008). *Bioquímica*. Reverte.
- BIELEMAN, J. (2008). *Additives for coatings*. Wiley & Sons.
- CARRETERO LEÓN, M. I., & POZO RODRÍGUEZ, M. (2007). *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. Editorial Paraninfo.
- CELIS HIDALGO, J., JUNOD MONTANO, J., & SANDOVAL ESTRADA, M. (2005). *Recientes Aplicaciones de Depuración de Aguas Residuales con Plantas Acuáticas, Teoría* (Vol. 14).

- CRITES, R., & TCHBANOGLOUS, G. (2004). *Tratamiento de Aguas Residuales en Pequeñas Poblaciones*. (M. Camargo, L. P. Pardo, & G. Mejía, Trans.) Mc Graw Hill.
- CRUZ-GUZMÁN ALCALÁ, M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas: Su prevención con nuevas sustancias naturales* (Vol. 74). Universidad de Sevilla.
- CUNDEVA, K., STAFILOV, T., ZENDELOVSKA, D., & PAVLOVSKA, G. (2002). Application of coprecipitate flotation as a method for selective separation of traces of Co, Cu, Ni and Pb in dolomite and gypsum and their determination by ETAAS. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia* , 21 (1), 43-42.
- DEABATE, S., FOURGEOT, F., & HENN, F. (1999). Structural and Electrochemical Characterization of Nickel hydroxide Obtained by the New Synthesis Route of Electrodialysis. A Comparison with Spherical  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. *Chemistry and Materials Science, Ionics* , 5 (5-6), 371-384.
- DEKI, S., HOSOKAWA, A., BÉLÉKÉ, A. B., & MIZUHATA, M. (2009).  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> thin films fabricated by liquid phase deposition method. *Thin solid Films* , 517 (5), 1546-1554.
- DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN. (28 de Junio de 1993). Proyecto de Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. *NORMA Oficial Mexicana NOM-CCA-031-ECOL/1993* , 118. Órgano del gobierno constitucional de los estados Unidos Mexicanos, Secretaria de Desarrollo Social, Proyecto de Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental.
- DOUGLAS, A. S., STANLEY, R. C., & HOLL, F. J. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (M. B. Anzures, Trad.) Cengage Learning Editores.
- DOYLE, F. M. (2003). Ion flotation-its potential for hydrometallurgical operations. *International Journal of Mineral Processing* , 72 (14), 387-399.
- eco13.net ecología y medio ambiente. (16 de Mayo de 2009). Recuperado el 2009, de <http://eco13.net/2009/05/el-aumento-de-la-escasez-del-agua-en-todo-el-mundo>
- ENRÍQUEZ HARPER, G. (2000). *El abc de la instrumentacion en el control de procesos Industriales/ The ABC of Instrumentation in the Control of Industrial Processes*. Editorial Limusa.
- EPA (Environmental Protection Agency). (26 de Febrero de 2004). [www.epa.gov](http://www.epa.gov).



- Recuperado el 2008, de water.epa.gov: <http://water.epa.gov/drink/agua/plomo.cfm>  
*es.wikipedia.org*. (s.f.). Recuperado el 2011, de [http://es.wikipedia.org/wiki/Metal\\_pesado](http://es.wikipedia.org/wiki/Metal_pesado)
- FRANQUET BERNIS, J. M. (2001). *Con el agua al cuello: 55 respuestas al Plan Hidrológico Nacional* (Vol. 2 de Ensayo).
- FRANSON, M. A. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Ediciones Díaz de Santos.
- FU, G.-R., HU, Z.-A., XIE, L.-J., JIN, X.-Q., XIE, Y.-L., WANG, Y.-X., Y OTROS. (2009). Electrodeposition of Nickel Hydroxide Films on Nickel Foil and Its Electrochemical Performances for Supercapacitor. *International Journal of Electrochemical science*, 4 (8), 1052-1062.
- FUERSTENAU, M. C., MILLER, J. D., & KUH, M. C. (1985). *Chemistry of flotation*. Published by Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.
- GARRELS, R. M., & CHRIST, C. L. (1965). *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper and Row.
- GARRIDO ARILLA, J., & COMPAÑ MORENO, V. (1989). *Termodinámica de los procesos electrocinéticos, Volumen 3 de Procesos de transporte y separación en membranas* (Vol. 3). Universidad, Secretariado de Publicaciones.
- GHOSH, A., & RAY, H. S. (1991). *Principles of extractive metallurgy* (2 ed.). New Age International.
- GRAJALES MUÑIZ, O. (2005). *Apuntes de bioquímica vegetal: bases para su aplicación fisiológica*. UNAM.
- GRAJEDA, E. (Jueves 21 de febrero de 2008). *www.eluniversal.com.mx*. Recuperado el 2011, de <http://www.eluniversal.com.mx/ciudad/89033.html>
- GROVER, V. I. (2006). *Water: global common and global problems*. Science Publishers.
- GUTIÉRREZ LAVÍN, A., & BUENO DE LAS HERAS, J. L. (s.f.). Los sedimentadores lamelares en el tratamiento de aguas residuales. (D. d. Ambiente, Ed.) Universidad de Oviedo, ANQUE de Asturias.
- HARRIS, D. C. (2007). *Análisis químico cualitativo* (3 ed.). Reverte.
- HERNÁNDEZ RAMÓN, M. A., & MURCIA, U. D. (1990). *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa*. EDITUM.

- HOBO, T., YAMADA, K., & SUZUKI, S. (1986). Concentration of trace Heavy Metal Ions in Water by Ion Flotation Using 1,10- Phenanthroline. *Analytical Sciences* , 2, 361-364.
- JAYALAKSHMI, M., MOHAN, R., & KIM, K. (2006). Effect of Particle Size on the Electrochemical Capacitance of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in Alkali Solutions. *International Journal of Electrochemical Science* , 1, 324-333.
- KOTZ, J. C., TREICHEL, P. M., & WEAVER, G. C. (2005). *Química y reactividad química* (6 ed.). Cengage Learning Editores.
- LEWIS, J. A. (2000). Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* , 83 (10), 2341-2359.
- LIPTAK, B. G. (2006). *Instrument Engineers' Handbook: Process Control and Optimization* (4 ed., Vol. 2). Ed. CRC.
- LIU, Z., & DOYLE, F. M. (2001). Modeling Metal Ion Removal in Alkylsulfate Ion Flotation Systems. *Minerals and Metallurgical Processing* , 18 (3), 167-171.
- LOMBARDERO, J. L. (2009). *Manual para la formación en Medio Ambiente*. Lex Nova.
- LÓPEZ FORERO, Y. (2000). *Relaciones hídricas en ele continuo agua-suelo-planta-atmósfera*. Univ. Nacional de Colombia.
- LÓPEZ MARTÍNEZ, A., CUAPIO ORTÍZ, L., CÁRDENAS PUEBLA, S., BALCAZAR, M., JÁUREGUI, V., & BONILLA PETRICIOLET, A. (2007). Determinación de Concentración de Cr y Cd Adsorbido por Plumitas de Pollo. *Tesis de Maestría* . (I. T. Aguascalientes, Ed.)
- MATHER, K. F. (1969). *A Source Book in Geology, 1900-1950*. Harvard University Press.
- MATIS, K., & ZOUBOULIS, A. (2001). Flotation Techniques in water technology for metal recovery: The impact of speciation. *Separation Science and Technology* , 36 (16), 3777-3800.
- MCBRIDE, M. B. (1979). An Interpretation of cation selectivity variations in M<sup>+</sup>- M<sup>+</sup> exchange on clays. *Clays and Clay Minerals* , 27 (6), 417-422.
- METCALF & EDDY, INC. (1994). *Ingeniería Sanitaria, tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales* (Tercera Edición ed.). (J. d. Montsoriu, Trad.) Ed. Labor.
- MINGARRO MARTÍN, F. (1996). *Degradación y conservación del patrimonio*

- arquitectónico*. Editorial Complutense.
- MORELL EVANGELISTA, I., & HERNÁNDEZ, F. (2000). *El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI* (Vol. 1). Universitat Jaume I, Athenea Series.
- MORGAN, J. D., NAPPER, D. H., & WARR, G. G. (1995). Thermodynamics of Ion Exchange Selectivity at Interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 9458-9465.
- MORGAN, J. D., NAPPER, D. H., WARR, G. G., & NICOL, S. K. (1994). Measurement of the selective Adsorption of Ions at Air / Surfactant Solution Interfaces. *Langmuir*, 10, 797-801.
- MOSIG, J., & FALLU, R. (2004). *Australian Fish Farmer: A Practical Guide to Aquaculture* (2 ed.). Landlinks Press.
- MUJAL ROSAS, R. M. (2010). *Cálculo de líneas y redes eléctricas* (Vol. 75). Edicions UPC.
- MÜLLER-ESTERL, W. (2009). *Bioquímica. Fundamentos para Medicina y Ciencias de la Vida*. Reverte.
- MUNRO ANDERSON, G., & CRERAR, D. A. (1993). *Thermodynamics in geochemistry: the equilibrium model*. Oxford University Press.
- MUSTAFA, S., HAMID, A., & NAEEM, A. (2003). Temperature effect on xanthate sorption by chalcopyrite. *Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science* (275 (2004)), 368-375.
- NECULITA, C.-M., ZAGURY, G. J., & BUSSIÈRE, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*, 36 (1), 1-16.
- NEWMAN, J. S., & THOMAS-ALYEA, K. E. (2004). *Electrochemical systems, Electrochemical society series, Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences* (3, ilustrada ed.). Wiley-IEEE.
- NIETO TABERNÉ, T., ALEGRE CARVAJAL, E., & EMBID GARCÍA, M. A. (1994). *El románico en Cuenca, Geología y Biología* (Vol. 1 Geología). Eduforma.
- PANKOW, J. F. (1991). *Aquatic chemistry concepts*. Lewis Publishers.
- PARKS, G. A. (1965). The Isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, 65 (2), 177-198.
- PÉREZ, N. (2004). *Electrochemistry and corrosion science*. Springer.

- PERIS TORTAJADA, M. (1992). *Cuestiones de química general*. Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Publicaciones.
- PIZARRO, F., OLIVARES, M., GIDI, V., & ARAYA, M. (1999). The gastrointestinal tract and acute effects of copper in drinking water and beverages. *Reviews on environmental health*, 14 (4), 231-8.
- PORTA CASANELLAS, J., & LOPEZ ACEVEDO REGUER, M. (2003). *Edafología Para La Agricultura y El Medio Ambiente* (3 ed.). Mundi-Prensa Libros.
- RAMESH, T. N., & KAMATH, P. V. (2009). The effect of „crystallinity“ and structural disorder on the electrochemical performance of substituted nickel hydroxide electrodes. *Springer, Journal Solid State Electrochemistry*, 13 (5), 763-771.
- RAMÍREZ, B., ESCUDERO GARCÍA, R., TAVERA MIRANDA, F. J., & RUÍZ, G. (2006). Descomposición del ión xantato y su caracterización mediante la técnica de espectrofotometría de luz visible.
- REYES PÉREZ, M. (2005). Tratamiento continuo, de aguas contaminadas con Cu y Pb, por flotación iónica en celdas con dispersores porosos; efecto de las propiedades de la dispersión aire-líquido en la separación. *Tesis de Maestría*. (U. IIM, Ed.)
- RIGOLA LAPEÑA, M. (1989). *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales* (Vol. 27). Marcombo.
- RODRÍGUEZ MARTÍN-DOIMEADIOS, R. D., & MANCHA, U. D.-L. (2000). *Aportaciones al conocimiento del estado medioambiental de hidrosistemas de interés internacional situados en Castilla-La Mancha* (Vol. 105 de Tesis doctorales). Univ de Castilla La Mancha.
- SALVATO, J. A., NEMEROW, N. L., & AGARDY, F. J. (2003). *Environmental engineering* (5 ed.). John Wiley and Sons.
- SCHWERDTFEGGER, P. (2004). *Relativistic Electronic Structure Theory: Applications*. Elsevier.
- SEOÁNEZ CALVO, M. (2005). *Depuración de las aguas residuales por tecnologías ecológicas y de bajo costo: soluciones reales, viables, razonadas y contrastadas que ponen en evidencia la desastrosa gestión de las aguas residuales en España*. Mundi-Prensa Libros.
- SEOÁNEZ CALVO, M., & BELLAS VELASCO, E. (2000). *Tratado de reciclado y*

- recuperación de productos de los residuos*. Mundi-Prensa Libros.
- SHIVA, V. (2002). *Water wars: privatization, pollution and profit* (ilustrada ed.). Pluto Press.
- SOTO, E., MIRANDA, R. D., SOSA, C. A., & LOREDO, J. A. (2006). Optimización del Proceso de Remoción de Metales Pesados de Agua Residual de la Industria Galvánica por Precipitación Química. *Información Tecnológica*, 17 (2), 33-42.
- SUBBAIAH, T., MOHAPATRA, R., MALLICK, S., MISRA, K. G., SINGH, P., & DAS, R. P. (2003). Characterisation of nickel hydroxide precipitated from solutions containing Ni<sup>2+</sup> complexing agents. *Elsevier, Hydrometallurgy*, 68, 151-157.
- SUN, Z., & FORSLING, W. (26-28 August, 1996). The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution. En *Minerals Engineering '96*. Brisbane, Australia: Pergamon.
- SUTHERSAN, S. S. (2002). *Natural and enhanced remediation systems*. Lewis.
- TAVERA, F. J., COLWELL, D., ESCUDERO, R., & FINCH, J. (2000). Estimation of Gas Holdup in Froths by Electrical Conductivity: Application of the Standar Addition Method. *Revista de Química Teórica y Aplicada AFINIDAD*, 57 (486), 139-142.
- TUCKER, J. W. (1998). *Marine fish culture*. Springer.
- VAN LEEUWEN, F. (2000). Safe drinking water: the toxicologist's approach. *Food and Chemical Toxicology*, 38 (1), 51-58.
- WALTON, H. F., & REYES, J. (1978). *Análisis químico e instrumental moderno*. Reverte.
- WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Industrial wastewater management, treatment, and disposal* (3 ed.). McGraw-Hill Prof Med/Tech.
- WEBER, W. J. (2003). *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Reverte.
- WILCHES ZUÑIGA, M., RUÍZ MONSALVE, L. F., & HERNÁNDEZ VALDIVIESO, M. (2007). *Bioingeniería Tomo IV, Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes* (Vol. IV). Universidad de Antioquia.
- WOODS, R., DOYLE, F. M., & SOCIETY., E. (1996). *Proceedings of the Fourth International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing* (Vol. 96). The Electrochemical Society.
- [www.businessprocessidea.com](http://www.businessprocessidea.com). (28 de Agosto de 2011). Recuperado el 2011, de <http://www.businessprocessidea.com/sewage-treatment-process/>

- www.monografias.com.* (s.f.). Recuperado el 2010, de <http://www.monografias.com/trabajos16/agua/agua.shtml>
- www.sciencedaily.com*, Scienc News. (22 de Oct. de 2007). Recuperado el 2007, de <http://www.sciencedaily.com/releases/2007/10/071020110548.htm>
- YANTASEE, W., WARNER, C. L., SANGYANICH, T., ADDLEMAN, R. S., CARTER, T. G., WIACEK, R. J., y otros. (2007). Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoperticles. *Environmental Science and Technology* , 41 (14), 5114-5119.
- ZETA-METER INC. (s.f.). *www.zeta-meter.com.* Obtenido de [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PotencialZeta\\_1246.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PotencialZeta_1246.pdf): <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>
- ZUBILLAGA, M. S., BRESSAN, E., & LAVADO, R. S. (2008). Heavy Metal Mobility in Polluted Soils: Effect of Different Treatments. *American Journal of Environmental Sciences* , 4 (6), 620-624.

## Anexo A

### Descripción de agua.

El término agua es la denominación común que se aplica al estado líquido de la molécula compuesta de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno: H<sub>2</sub>O. Hasta la última mitad del siglo XVIII se consideraba al agua como un elemento básico. Fue el químico francés Lavoisier quien, basándose en los experimentos del británico Henry Cavendish efectuados en 1781, llegó a la conclusión de que el agua no era un elemento sino un compuesto de oxígeno y de hidrógeno.

El agua en estado puro tiene tres propiedades básicas: es incolora, inodora e insípida. Posee un tono azulado que únicamente puede apreciarse en capas de gran profundidad. Otra de las propiedades del agua es su condición de disolvente universal, ya que todas las sustancias son, de alguna forma, solubles en ella. El agua es el compuesto principal de la materia viva. Sin agua la vida, tal y como la conocemos, no es posible. Dentro de la masa de los organismos vivos su proporción constituye entre el 50 y el 90%. Si los seres humanos, como decía Shakespeare: “estamos hechos de la materia que se forjan los sueños”, nuestros sueños son, en el 75%, simple agua.

El agua es la única sustancia que, a temperaturas ordinarias, existe en los tres estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso. Como elemento sólido la podemos encontrar, en forma de hielo, tanto en los glaciares como en los casquetes polares o sobre las cimas de muchos macizos montañosos. Se trata de un manto lo suficientemente extenso como para cubrir la superficie de todo un continente. Groenlandia, la mayor isla del mundo, es un buen ejemplo de ello: su manto glaciar posee una superficie de más de 1,8 millones de km<sup>2</sup> y con un grosor máximo de 2.700 metros. Estamos hablando de casi toda su superficie. En el mismo estado sólido la encontramos en forma de granizo, nieve o escarcha y en las nubes, que están formadas por cristales de hielo y vapor de agua.

En estado líquido, como todos sabemos, ocupa las tres cuartas partes de la superficie del planeta: son los océanos, mares, lagos, ríos o pantanos. Pero también en las nubes formadas por gotas de agua que caen a la tierra en forma de lluvia y en forma de rocío sobre la vegetación. Bajo la superficie terrestre encontramos agua entre partículas

sedimentarias y en las fisuras de las rocas. Estas aguas subterráneas son muy importantes porque suponen una gran reserva de agua potable, formando depósitos que no sólo abastecen a manantiales y pozos, sino que mantienen el flujo más o menos regular de algunos arroyos. En el tercer estado el agua existe en forma de niebla, vapor y nubes. La humedad atmosférica es el contenido de agua en forma de vapor que se encuentra en ella.

Y ahora venimos nosotros y el resto de los seres vivos. La sustancia fundamental de nuestras células, el protoplasma es, en definitiva una disolución en agua de las grasas y otros elementos (como es el caso de los carbohidratos, proteínas, sales y diversos compuestos químicos). Nuestra sangre y la de los animales contiene también una gran cantidad de agua; las arterias y las venas son los ríos y mares de nuestro organismo por donde se desplazan y se transportan tanto los alimentos como el material de desecho. Las proteínas y los carbohidratos no podrían realizar su descomposición metabólica (anabólica y catabólica) sin el agua de nuestro organismo. A esto se le llama “hidrólisis”, un proceso que las células producen continuamente. Lo mismo les ocurre a las plantas, pues su savia bruta y elaborada contiene una gran cantidad de agua que realiza las mismas funciones que en nuestro organismo. En el fondo, nuestra diferencia con una lechuga es francamente relativa<sup>212</sup>.

---

<sup>212</sup> *cf.*, (Franquet Bernis, 2001, pág. 3 y 4)



## Anexo B

### Contaminantes del agua.

A parte de la lluvia ácida y otras causas, enumeraremos brevemente los principales factores contaminantes que son vertidos constantemente en el agua y que pueden hacer que, en un futuro más o menos próximo, el mundo tenga que funcionar con coca-cola o whisky, si es que hay suficiente agua como para fabricarlos.

Y así, tenemos:

- el vertido de las aguas residuales de los hogares y los establecimientos comerciales que, al descomponerse, ocasionan la desoxigenación del agua, o sea, quitarle y privarle del oxígeno.
- los nutrientes vegetales o sustancias que pueden propiciar el crecimiento de las plantas acuáticas que, también al descomponerse, no sólo ocasionan el mismo problema que los vertidos residuales sino que producen olores desagradables.
- la agricultura y ganadería, que son fuentes contaminantes no sólo de las aguas superficiales sino también de las subterráneas. Tanto los residuos animales como los fertilizantes comerciales químicos y orgánicos, con su alto contenido de nitrógeno, fosforo, potasio, magnesio, microelementos y otras materias consumidoras de oxígeno y que albergan muchos organismos patógenos, contaminan las aguas a través de percolaciones en el terreno o de las escorrentías superficiales.
- los productos químicos e industriales, los pesticidas (herbicidas, insecticidas, acaricidas, fungicidas) y los diferentes elementos contenidos en los detergentes y que son vertidos constantemente en el medio natural, son otro factor importante de contaminación del mismo.
- las centrales termonucleares y las empresas de minería también producen y vierten residuos y sustancias radiactivas, como el uranio y el torio que se emplean como material fisionable en los reactores nucleares. Otro elemento importante de contaminación es el empleo industrial, médico y científico de materiales radioactivos.

- el petróleo procedente de los vertidos accidentales, como es el caso reciente, entre muchos otros, del hundimiento de algunos buques petroleros o de la plataforma petrolera brasileña P-36 –por cierto la mayor del mundo y perteneciente a la empresa estatal Petrobras-. Esta instalación, del tamaño de un campo de fútbol y 40 pisos de altura, se hundió a 2.000 metros de profundidad en el océano Atlántico y a 125 kilómetros de la costa de Río de Janeiro. En su interior había millón y medio de litros de crudo.
- otros agentes contaminantes son los sedimentos formados por partículas del suelo que son arrastradas por las tormentas y escorrentías y procedentes de tierras de cultivo, explotaciones mineras o derribos urbanos.
- la refrigeración de las fábricas y centrales energéticas produce un calentamiento del agua que emplea para ello, en circuito abierto o cerrado.

Como vemos, en fin, hay tres focos de contaminación: urbana, industrial y agrícola que, con mayor o menor intensidad, pero combinadas entre sí, afectan a la salud de nuestra especie y de todo el planeta<sup>213</sup>.

---

<sup>213</sup> *cf.*, *ibis.*, (2001, pág. 6)

## Anexo C

### **Enfermedades que originan los metales pesados en la salud humana.**

Además tanto el agua como cualquier tipo de efluente contaminado con metales pesados es un medio de riesgo latente para cualquier forma de vida que se encuentre a su alrededor y como consecuencia final un riesgo latente para la salud y la integridad del ser humano. Anualmente enferman y mueren en el mundo personas sin excepción de género, edad o clase social, a causa y consecuencia de la ingesta de metales pesados. La exposición a metales pesados en determinadas circunstancias es la causa de la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales e, incluso, de daños directos en el hombre.

Hoy día se conoce mucho más sobre los efectos de estos elementos, cuya exposición está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, e, incluso, con casos de muerte. Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente.

La toxicidad de los metales pesados se basa en que estos influyen de diversas formas en los procesos fisiológicos de los organismos. Los metales más peligrosos para toda forma de vida son el mercurio, el cadmio y el plomo. Los metales pesados en general crean graves problemas de salud. La ingestión de metales tóxicos destruye el tejido blando del cerebro y las células nerviosas al incrementar la permeabilidad de la membrana celular. Esto permite una filtración de nutrientes fuera de las células, esto inhibe la producción de enzimas, causa una excesiva producción de radicales libres y una disminución de la energía celular. El daño cromosómico y las alteraciones genéticas; problemas hormonales; daño a la producción celular y al funcionamiento del sistema inmunológico –Esto abre la puerta para todos los tipos de problemas en el cuerpo –viral, parasitario y bacterial. Con los cuerpos dañados en los mecanismos de defensa el cuerpo no puede eliminar eficientemente las toxinas. Algunas de las consecuencias en la salud de esta toxicidad incluyen:

Dolor abdominal, Alergias, Anemia, Angina de pecho, Visión borrosa, Respiración difícil, Susceptibilidad química, Problemas de concentración (dificultad asimilar nuevos

conocimientos), Estreñimiento, Soñar despierto, Desorientación, Mareo, Piel seca, Problemas de vista (sensibilidad a la luz / ceguera nocturna brillante), Fatiga, Fiebre, Pérdida de pelo, Insomnio, Dolores constantes, dolores conjuntos en músculos, Daño de hígado, Pérdida del apetito, Presión sanguínea baja, Pérdida de memoria, Sabor metálico en boca, Migrañas, deficiencias de mineral (los metales pesados compiten con minerales para la absorción), Náusea, Trastornos de los nervios y Adormecimiento.

Más específicamente el Plomo (inhulado) es principalmente adsorbido directamente en la sangre donde circula y se distribuye principalmente en tejidos blandos – riñones, cerebro y músculos- y huesos. Cerca del 10 % del plomo ingerido es excretado en la orina y en menor cantidad en el sudor, en el pelo y en las uñas. El 90 % del plomo que se encuentra en el cuerpo humano se deposita en el esqueleto óseo y es relativamente inerte, y el que pasa a través del torrente sanguíneo puede depositarse en los tejidos. *Entre muchos otros síntomas la intoxicación por plomo provoca una perturbación de la formación de la sangre y así leucemias y anemias, insuficiencias renales y enfermedades neurológicas.* Las escamas de pinturas con base de plomo y los juguetes fabricados con compuestos de plomo están considerados como muy peligrosos para los niños, para los que el plomo resulta especialmente dañino, incluso a niveles que antes se consideraban inocuos.

La absorción del Cobre, puede ocurrir a través de los pulmones, tracto gastrointestinal y piel. Una vez adsorbido, el cobre es distribuido principalmente al hígado, riñones, bazo, corazón, pulmones, estomago, intestinos, uñas, y cabello.

Desde que la vida del ser humano ha sido provista de los avances de la ciencia y la tecnología, la vida del hombre ha sido más placentera, los trabajos pesados que anteriormente realizaba el hombre ahora son realizados por maquinas que facilitan diversos tipos de esfuerzos y riesgos, y también el promedio de vida del ser humano que anteriormente se había visto muy disminuido ha aumentado gracias a los avances en la medicina, pero por otro lado junto con el progreso que han traído la ciencia y la tecnología también junto con ello ha traído grandes deterioros al planeta y un grave problema de contaminación en todos los aspectos y en todos los medios de vida, el aire, la tierra y el agua, y con ello finalmente a los seres vivos, las plantas, los animales y al hombre, ese hombre que ha aumentado su promedio de vida pero que padece enfermedades diversas causadas por el efecto de los metales pesados en su organismo, ya que si bien el cuerpo

humano requiere de ciertas minúsculas cantidades de metales llamadas oligoelementos necesarias para poder vivir de metales como el cobre o el zinc, cuando estas rebasan los límites necesarios por el organismo estos metales se vuelven tóxicos y perjudiciales para el mismo, y por otro lado existen otros metales que no son requeridos por el cuerpo como el plomo o el mercurio y que al introducirse en el organismo se vuelven mayormente tóxicos y estos metales compiten con los electrolitos de la sangre y por el hecho de que no son necesarios en el organismo y que son más activos (electronegativos) que los metales con los que están compitiendo esto los hace imposibles de ser metabolizados y degradados por el organismo y por lo tanto imposible de eliminar.

La contaminación se da en los efluentes por muy diversas causas como lo son la descarga de desechos industriales, las actividades mineras<sup>214</sup>, acumulaciones secundarias, deposición atmosférica, químicos agrícolas, etc., y principalmente por la irresponsabilidad y la inconsciencia de tirar a los acuíferos y al ambiente en general desechos de materiales o sustancias que contienen metales pesados y compuestos químicos tóxicos que envenenan los medios. Las formas de transporte de los metales pesados constituyen un riesgo al poder ser lixiviados en aguas subterráneas que pudieran ser usadas para consumo humano o animal<sup>215</sup>.

Algunos autores han asociado problemas gastrointestinales como diarrea, dolor abdominal, náusea y vómito con el consumo de agua u otras bebidas con elevadas concentraciones de Cu, una vez excluidos otros factores que pueden generar la misma sintomatología<sup>216</sup>.

---

<sup>214</sup> *cf.*, N. de T., (Neculita, Zagury, & Bussière, 2007)

<sup>215</sup> *cf.*, N. de T., (Zubillaga, Bressan, & Lavado, 2008)

<sup>216</sup> *cf.*, N. de T., (Pizarro, Olivares, Gidi, & Araya, 1999)

Elementos Tóxicos – Tabla de Enfermedades													
Enfermedad	Al	Sb	As	Ba	Bi	Cd	Pb	Hg	Ni	Ag	Tl	Sn	U
Alopecia			Manifestación ocasional								asi siempre ocurre		
Anemia			Observado frecuentemente			Manifestación ocasional	asi siempre ocurre			Observado frecuentemente		Manifestación ocasional	Manifestación ocasional
Anorexia		Observado frecuentemente					Manifestación ocasional	Manifestación ocasional			Observado frecuentemente		Observado frecuentemente
Ataxia					Observado frecuentemente			Manifestación ocasional			asi siempre ocurre	Observado frecuentemente	
Desarrollo lento	Manifestación ocasional					Manifestación ocasional				Observado frecuentemente		asi siempre ocurre	
Manchas en la piel		asi siempre ocurre	asi siempre ocurre		Observado frecuentemente	Manifestación ocasional	Manifestación ocasional			asi siempre ocurre	Manifestación ocasional		
Mareo													Observado frecuentemente
Depresión	Manifestación ocasional			Manifestación ocasional			Manifestación ocasional	Observado frecuentemente			Observado frecuentemente	Manifestación ocasional	
Fatiga	asi siempre ocurre	Manifestación ocasional	Manifestación ocasional			Manifestación ocasional	asi siempre ocurre	Manifestación ocasional	Manifestación ocasional	Manifestación ocasional	asi siempre ocurre	Manifestación ocasional	asi siempre ocurre
Dolor de cabeza	Observado frecuentemente						Observado frecuentemente						Manifestación ocasional
Hiperalegicidad		Manifestación ocasional	Manifestación ocasional					Observado frecuentemente	asi siempre ocurre		Manifestación ocasional		
Hipertensión				Observado frecuentemente		asi siempre ocurre							
Hipo Inmunidad							Manifestación ocasional	asi siempre ocurre	asi siempre ocurre		Manifestación ocasional		
Pérdida de IQ							asi siempre ocurre						
Confusión mental	asi siempre ocurre				Observado frecuentemente			Observado frecuentemente					
Debilidad muscular	Observado frecuentemente						Manifestación ocasional	Manifestación ocasional				Observado frecuentemente	Manifestación ocasional
Mialgia, Miositis						Manifestación ocasional	Observado frecuentemente				Observado frecuentemente		
Neuritis			asi siempre ocurre			Manifestación ocasional					asi siempre ocurre		
Neuropatía			asi siempre ocurre			Manifestación ocasional	Observado frecuentemente	asi siempre ocurre			asi siempre ocurre		
Interrupción Renal			Manifestación ocasional		asi siempre ocurre	asi siempre ocurre	Observado frecuentemente	asi siempre ocurre	Manifestación ocasional	Observado frecuentemente	Observado frecuentemente		asi siempre ocurre
Carcinogénesis		Manifestación ocasional	Observado frecuentemente			Manifestación ocasional							
Impotencia sexual				Manifestación ocasional		Observado frecuentemente		Manifestación ocasional	Manifestación ocasional			Observado frecuentemente	
Temblores, espasmos				asi siempre ocurre	Observado frecuentemente			Manifestación ocasional			Observado frecuentemente		
Trastorno visual								Observado frecuentemente		Observado frecuentemente	Observado frecuentemente		

Manifestación ocasional    
  Observado frecuentemente    
  asi siempre ocurre

**Tabla C. 1. Enfermedades ocasionadas por algunos metales.**

Anexo **D****Datos informativos del marco de referencia.**

Norma	Elemento (mg/l)					
	Plomo	Cadmio	Aluminio	Zinc	Cobre	Cromo
<b>OMS</b> (1995) Valores Guía	0,010	0,003	0,2	3,00	2,00	0,05
<b>BRASIL</b> (1990) Portaria 36-GM	0,050	0,005	0,2	5,00	1,00	0,05
<b>ARGENTINA</b> (1994) Código Alimentario	0,050	0,005	0,2	5,00	1,00	0,05
<b>CHILE</b> (1984) NCH 409/1	0,050	0,010	--	5,00	1,00	0,05
<b>MEXICO</b> (1988) NOM	0,050	0,005	0,2	5,00	1,50	0,05
<b>PERU</b> (1999) DIGESA	0,050	0,005	0,2	3,00	1,00	0,05
<b>URUGUAY</b> (1999) Dto: 27335	0,050	0,005	0,5	5,00	1,00	0,05
<b>BOLÍVIA</b> (1999) IBNORCA NB 512	0,010	0,005	0,2	5,00	0,50	0,05
<b>COLOMBIA</b> (1998) RAS-98	0,010	0,003	0,2	5,00	1,00	0,01
<b>CANADA</b> (1995) HE EHD	0,010	0,005	--	5,00	1,00	0,05
<b>USA</b> (1998) NP- DWR	0	0,005	0,2	5,00	1,30	0,10

**Tabla D. 1. Valores máximos recomendados por la OMS y valores máximos permitidos en 10 países de América<sup>217</sup>.**

Normas Internacionales para la Calidad del Agua de Bebida, CEPIS/ OPS-OMS<sup>218</sup>.

<sup>217</sup> *cf.*, (Alvez, 1995)

<sup>218</sup> *cf.,ibis.*, (1995)

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS (ppm)																				
PARAMETROS (*)	RIOS						AGUAS COSTERAS						SUELO							
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso de riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.	P. M.	P. D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.055	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
<b>Cobre</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>6.0</b>
Cromo	1	15	0.5	1.0	0.5	1.0	1	15	0.5	1.0	15	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.0	1	1	1
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01
<b>Níquel</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>
<b>Plomo</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(\*) Medidos de manera total. P. D. = Promedio diario P. M. = Promedio mensual N. A. = No es aplicable (A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Tabla D. 2. Valores de los límites máximos permitidos de metales pesados por la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.



PARAMETROS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTANEO
Temperatura (°C)	-	40 °C (313°K)
pH (unidades de pH)	6 a 9	6 a 9
Sólidos sedimentables (mL/L)	5	10
Grasas y aceites (mg/L)	70	140
Conductividad eléctrica (micromhos/cm)	10,000	15,000
Aluminio (mg/L)	10	20
Arsénico (mg/L)	2	4
Cadmio (mg/L)	0.50	1.0
Cianuros (mg/L)	1.0	2.0
<b>Cobre (mg/L)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
Cromo hexavalente (mg/L)	0.5	1.0
Cromo total (mg/L)	2.5	5.0
Flúor (mg/L)	30	60
Mercurio (mg/L)	0.01	0.02
<b>Níquel (mg/L)</b>	<b>4</b>	<b>8</b>
Plata (mg/L)	1.0	2.0
<b>Plomo (mg/L)</b>	<b>1.0</b>	<b>2.0</b>
Zinc (mg/L)	6	12
Fenoles (mg/L)	5	10
<b>Sustancias activas al azul de metileno (mg/L)</b>	30	60

Tabla D. 3. Límites máximos permisibles de contaminantes en los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal, permitidos por la norma oficial mexicana NOM- PA-CCA-031/93<sup>219</sup>.

<sup>219</sup> *cf.*, (Diario Oficial de la federación, 1993)

<b>Procesos unitarios</b>	
<b>Físicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desbaste.</li> <li>• Homogenización de caudales.</li> <li>• Mezclado.</li> <li>• Sedimentación.</li> <li>• Flotación.</li> <li>• Filtración.</li> <li>• Transferencia de gases.</li> </ul>
<b>Químicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coagulación-floculación.</li> <li>• Precipitación química.</li> <li>• Osmosis inversa.</li> <li>• Intercambio iónico.</li> <li>• Adsorción.</li> <li>• Desinfección.</li> <li>• Procesos electroquímicos.</li> </ul>
<b>Biológicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamiento aerobio de cultivo en suspensión.</li> <li>• Tratamiento aerobio de cultivo fijo.</li> <li>• Tratamiento anaerobio de cultivo en suspensión.</li> <li>• Tratamiento anaerobio de cultivo fijo.</li> <li>• Eliminación de nutrientes.</li> </ul>

**Tabla D. 4. Clasificación de los procesos de tratamiento de aguas residuales en físicos, químicos y biológicos<sup>220</sup>.**



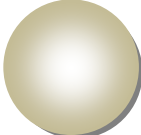



<b>Muestra a 25 °C</b>	<b>Conductividad, <math>\mu\text{S/cm}</math></b>
Agua desionizada*	1.5
Agua destilada*	15.9
Agua pura	0,05
Agua potable	De 50 a 100
Disolución de NaOH al 5%	223
Disolución de NaOH al 50%	150
Disolución de HCl al 10 %	700
Disolución de HNO <sub>3</sub> al 30 %	865

\*=valores medidos en laboratorio.

**Tabla D. 5. Conductividad de diferentes tipos de agua<sup>221</sup>.**

<sup>220</sup> *cf.*, (Lombardero, 2009)

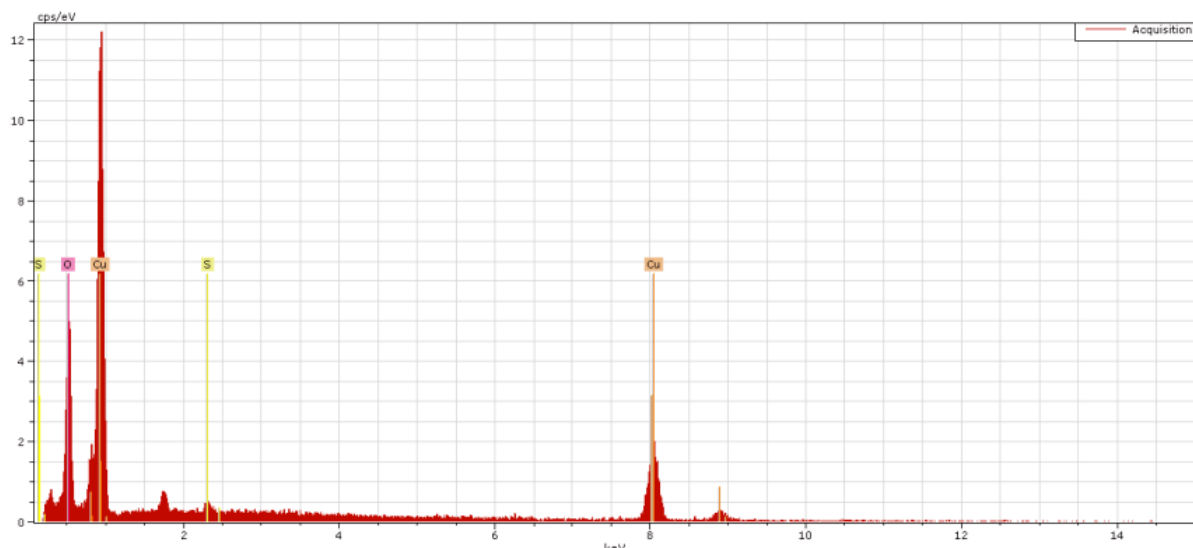
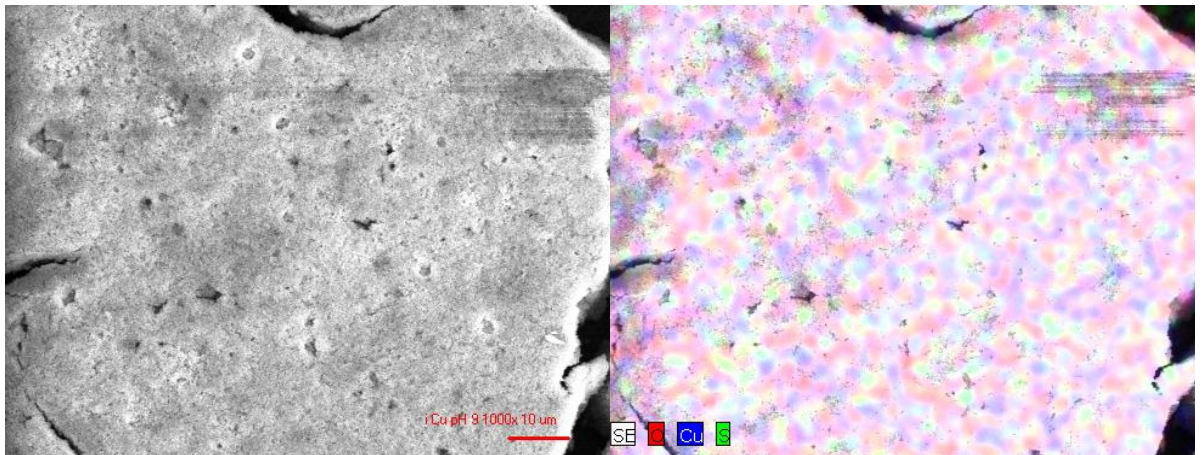
<sup>221</sup> *cf.*, (Andrés Cabreerizo, Barrio, & Antón, 2008)

PROPIEDAD	ELEMENTO		
	Cu	Ni	Pb
No. Atómico	29	28	82
Peso atómico	63.54	58.71	207.19
Valencia	2, 1	2, 3	4, 2
Radio atómico	 1.28 Å	 1.24 Å	 1.75 Å
Radio iónico	 0.96 Å (1+) 0.69 Å (2+)	 0.72 Å (2+) 0.62 Å (3+)	 1.20 Å (2+) 0.84 Å (4+)

**Tabla D. 6. Datos de los metales que se analizaran en este trabajo.**

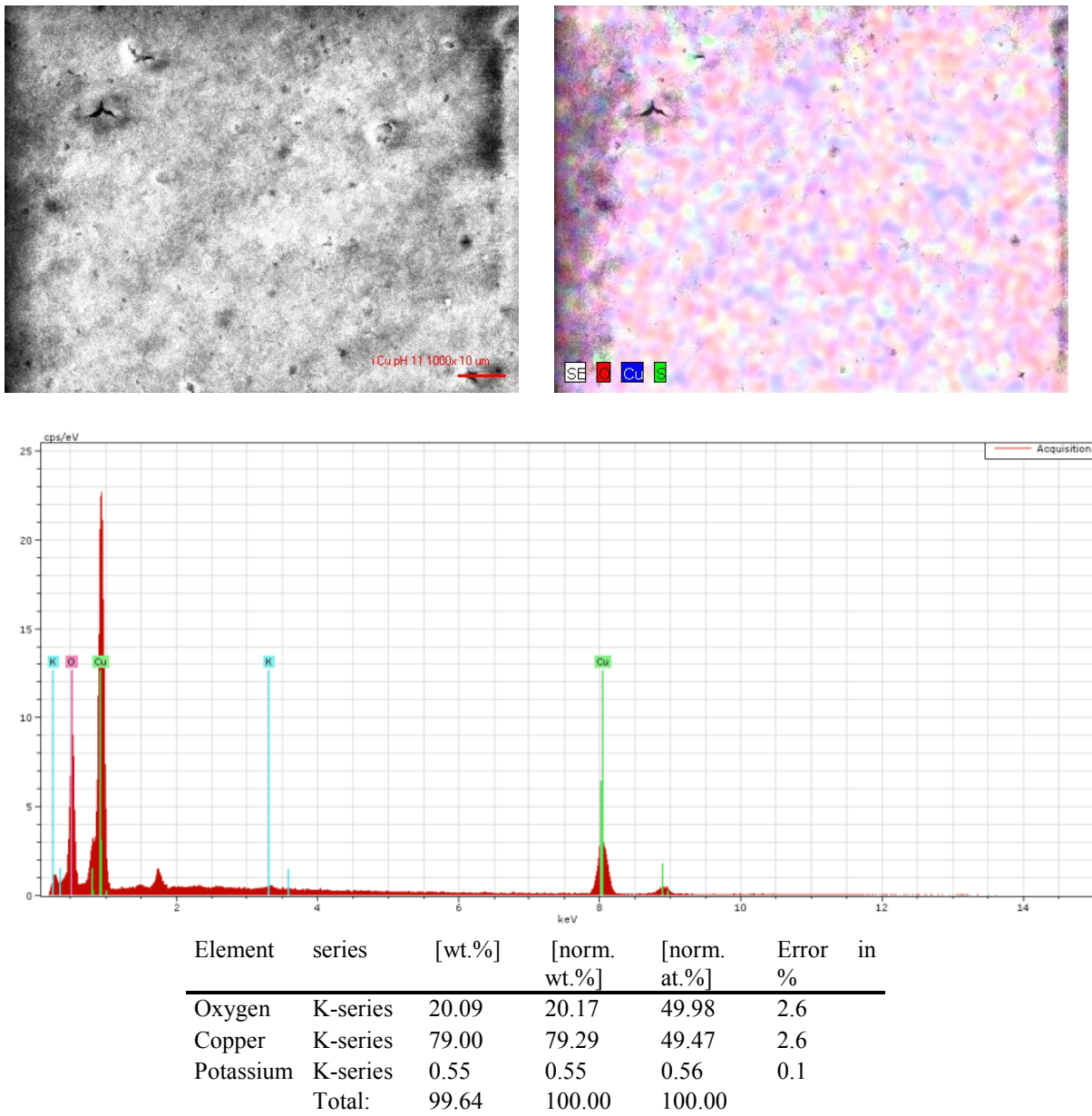
# Anexo E

## Fotomicrografías y microanálisis del sistema Cu-H<sub>2</sub>O por la técnica de MEB.



Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Oxygen	K-series	19.88	19.40	48.65	3.0
Sulfur	K-series	0.73	0.71	0.89	0.1
Copper	K-series	81.87	79.89	50.46	2.9
Total:		102.48	100.00	100.00	

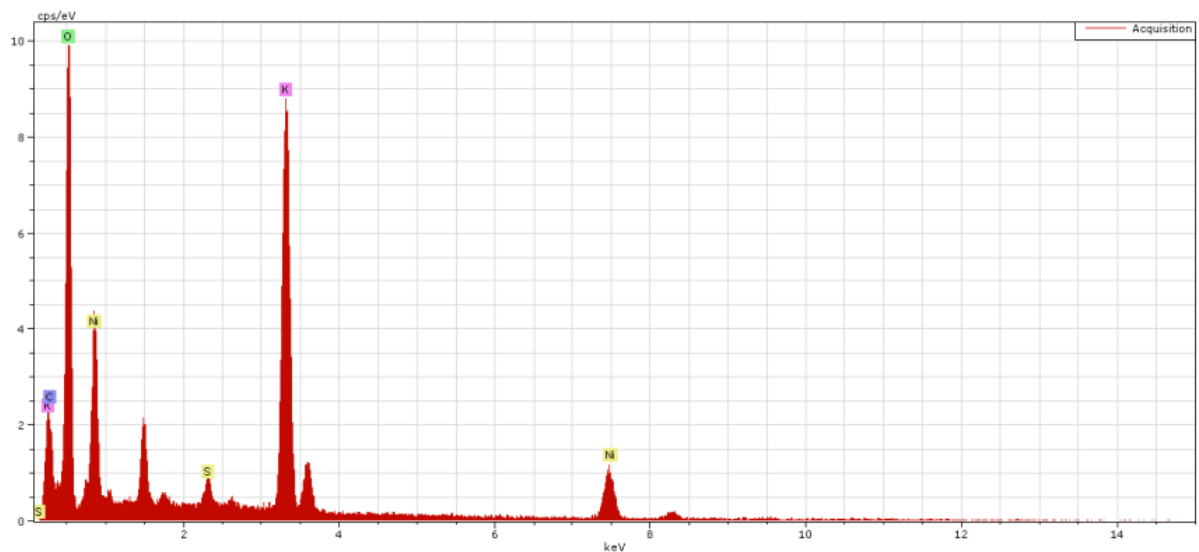
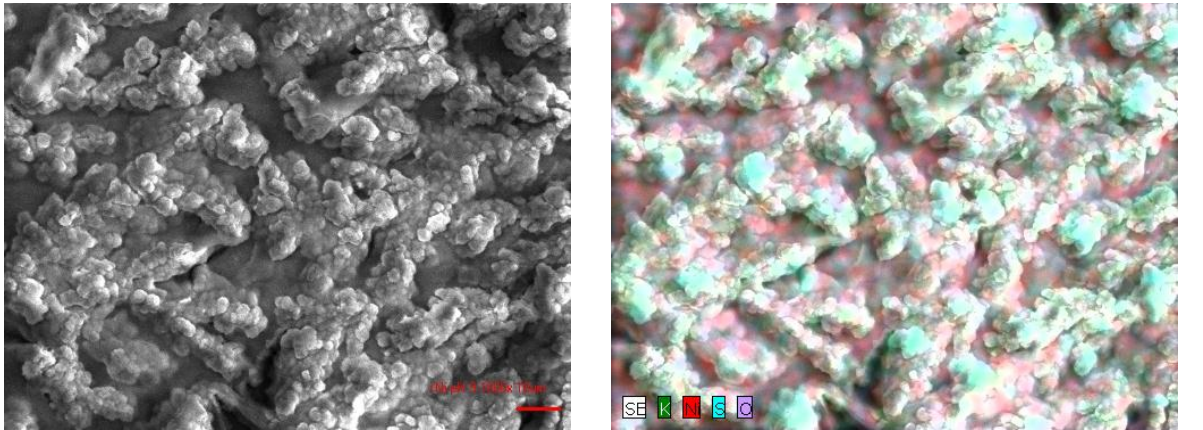
Figura E. 1. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Cu-H<sub>2</sub>O a pH 9.



**Figura E. 2. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Cu-H<sub>2</sub>O a pH 11.**

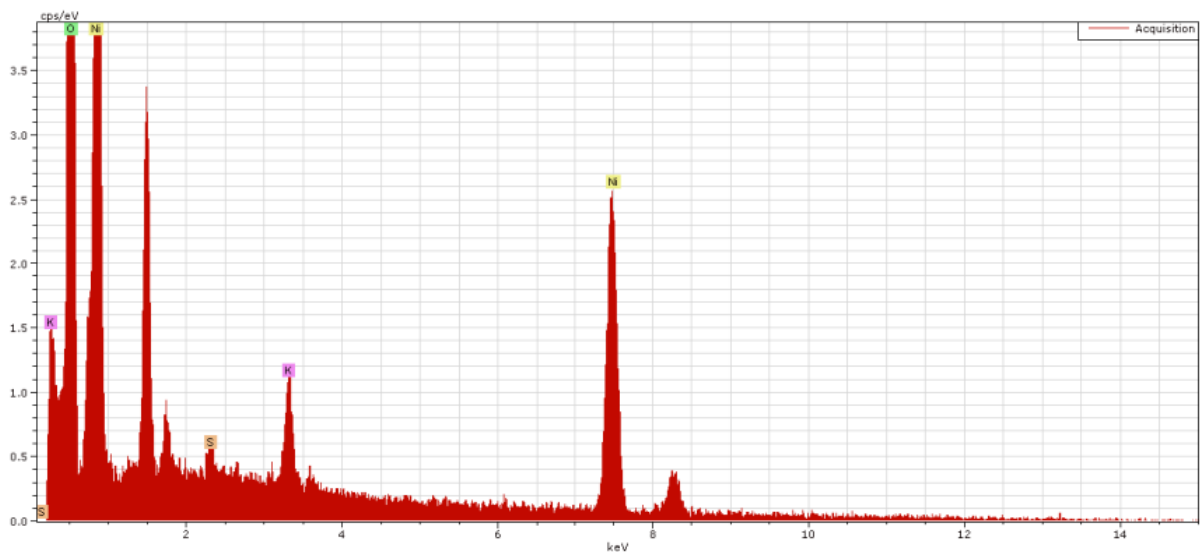
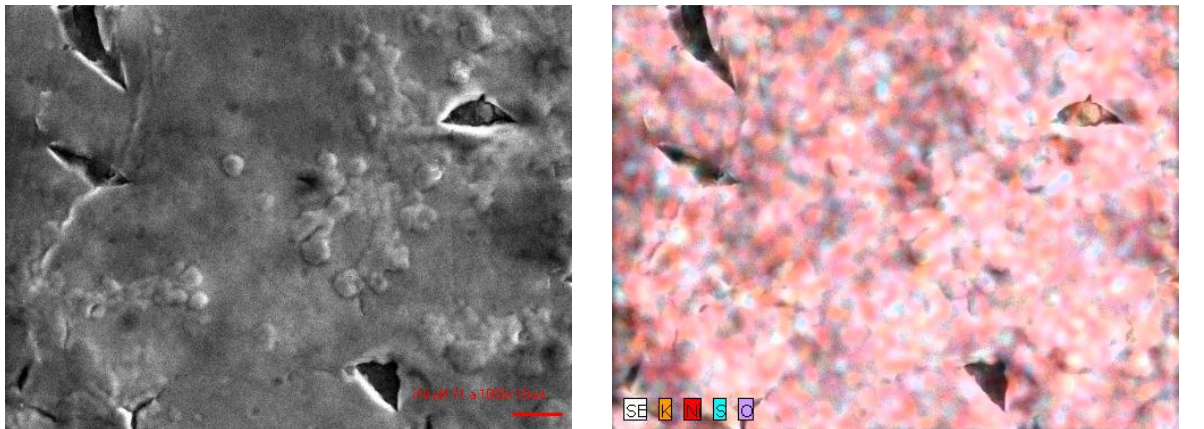
# Anexo F

## Fotomicrografías y microanálisis del sistema Ni-H<sub>2</sub>O por la técnica de MEB.



Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Oxygen	K-series	47.01	47.57	71.90	6.1
Potassium	K-series	25.03	25.33	15.66	0.8
Nickel	K-series	24.96	25.26	10.41	0.9
Carbon	K-series	0.50	0.51	1.02	0.9
Sulfur	K-series	1.32	1.33	1.00	0.1
Sum:		98.82	100	100	

Figura F. 1. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 9.



Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Oxygen	K-series	33.72	37.51	68.34	4.2
Potassium	K-series	2.24	2.49	1.86	0.1
Nickel	K-series	53.94	60.00	29.80	1.8
Sum:		89.89	100	100	

**Figura F. 2. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 11.**



## Anexo G

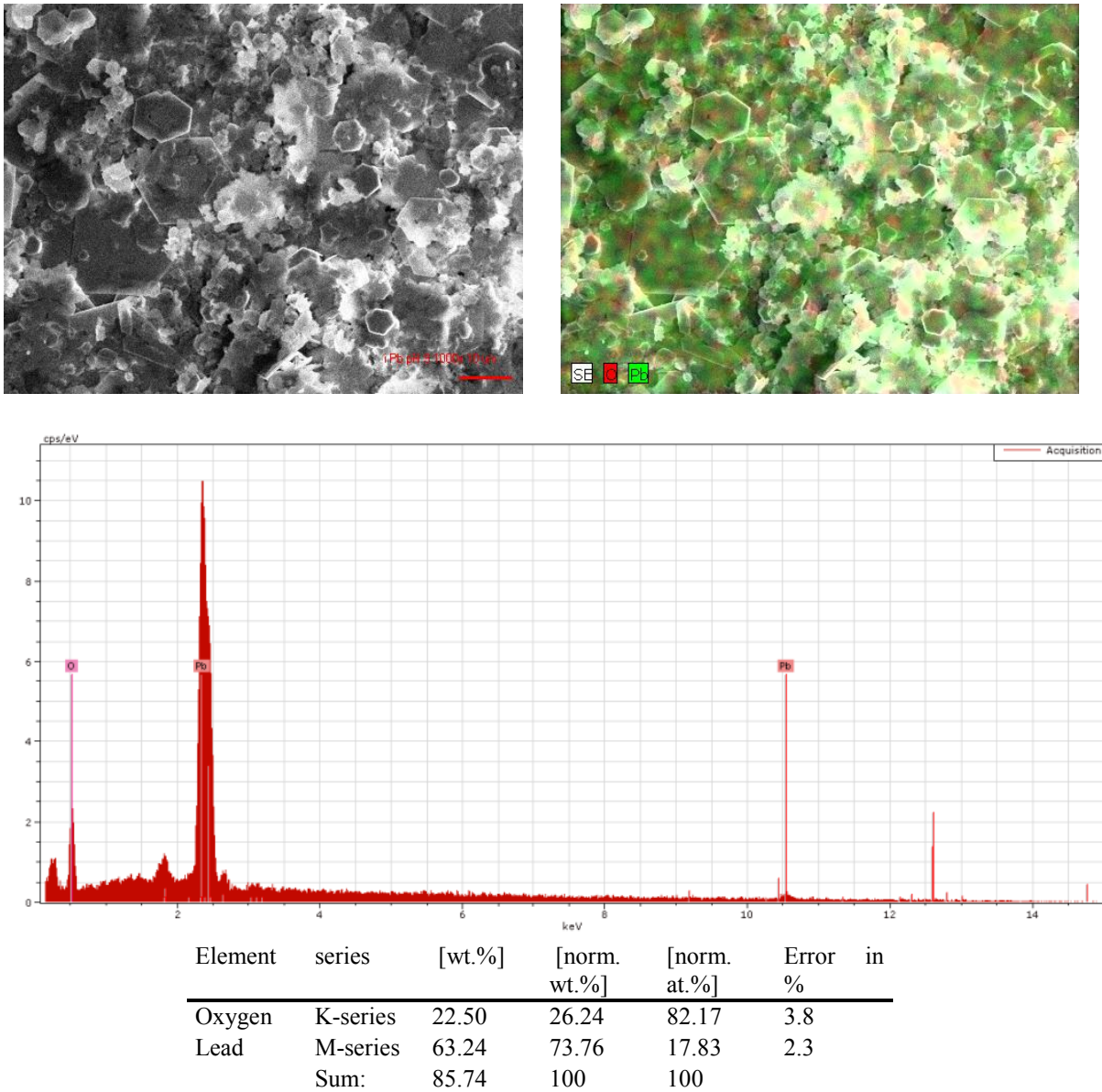
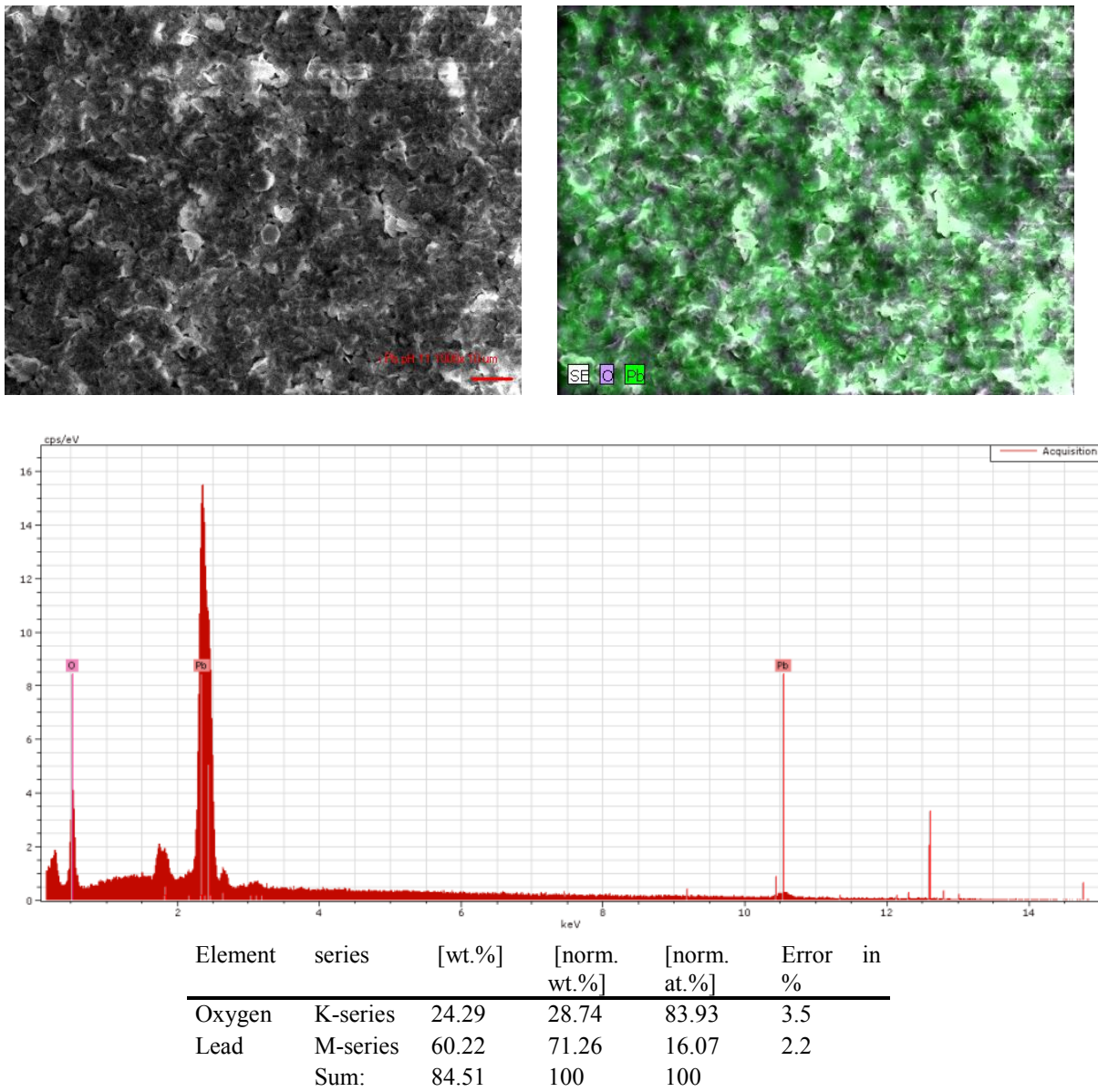
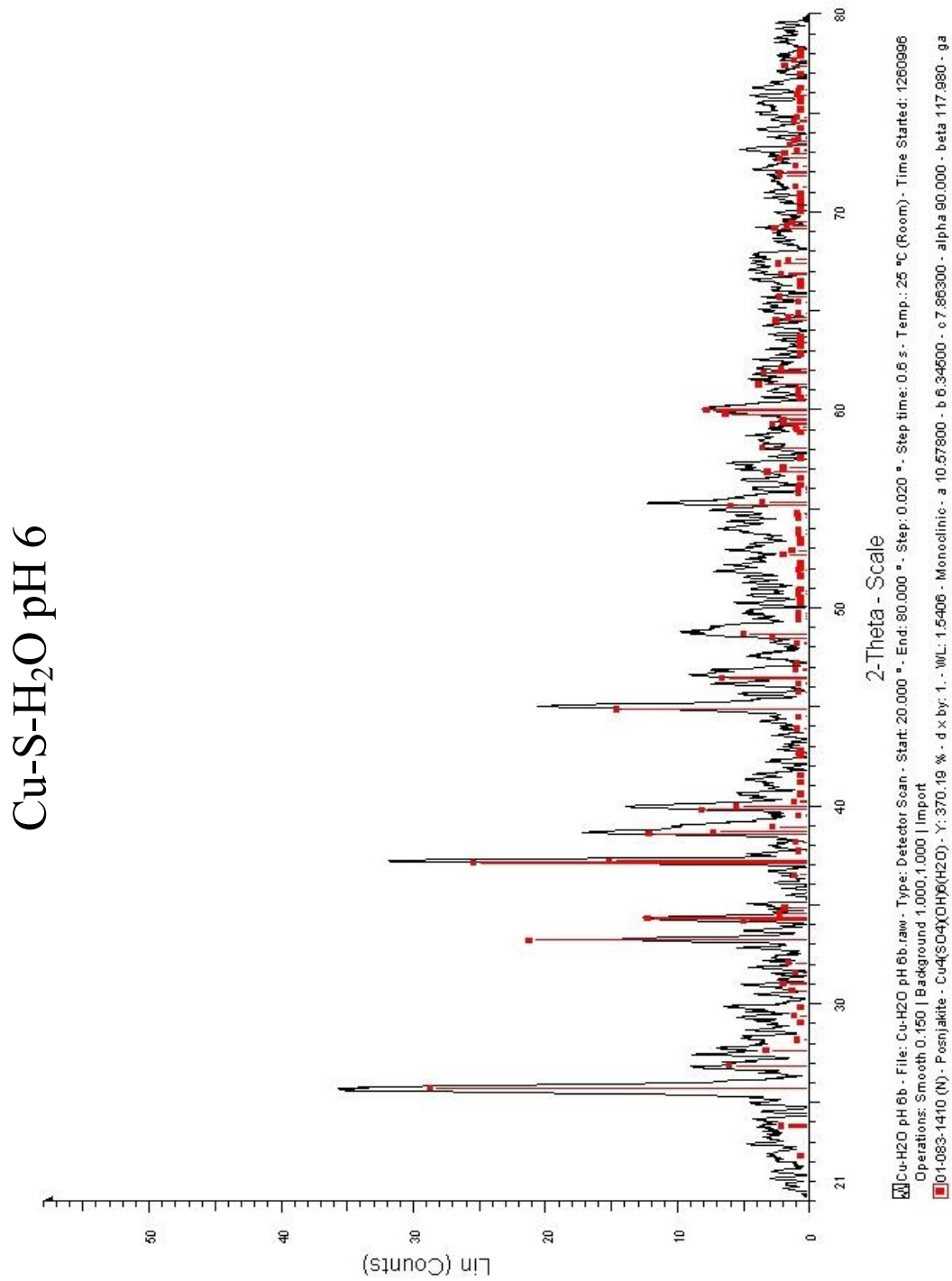
Fotomicrografías y microanálisis del sistema Pb-H<sub>2</sub>O por la técnica de MEB.

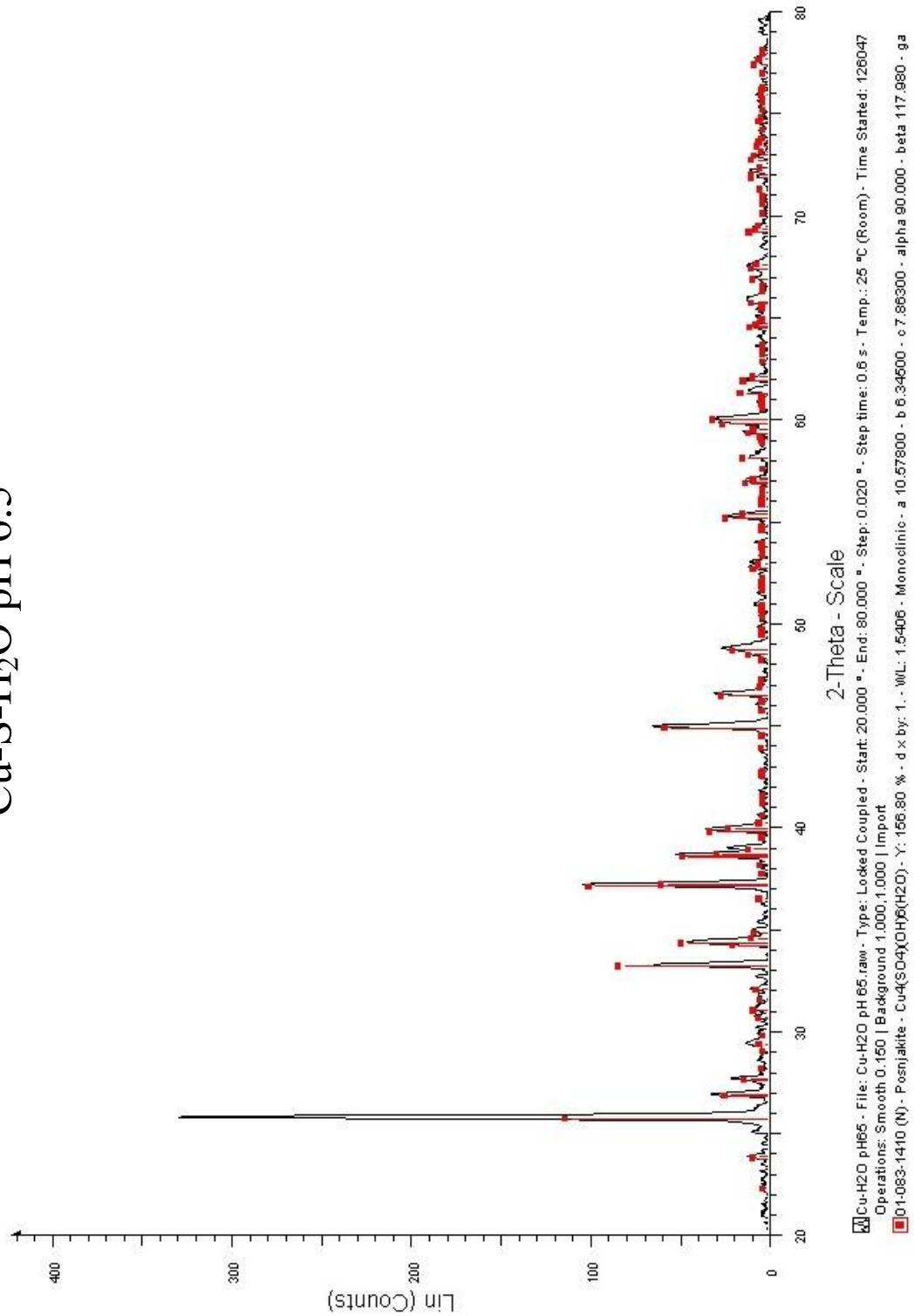
Figura G. 1. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra de del sistema Pb-H<sub>2</sub>O a pH 9.

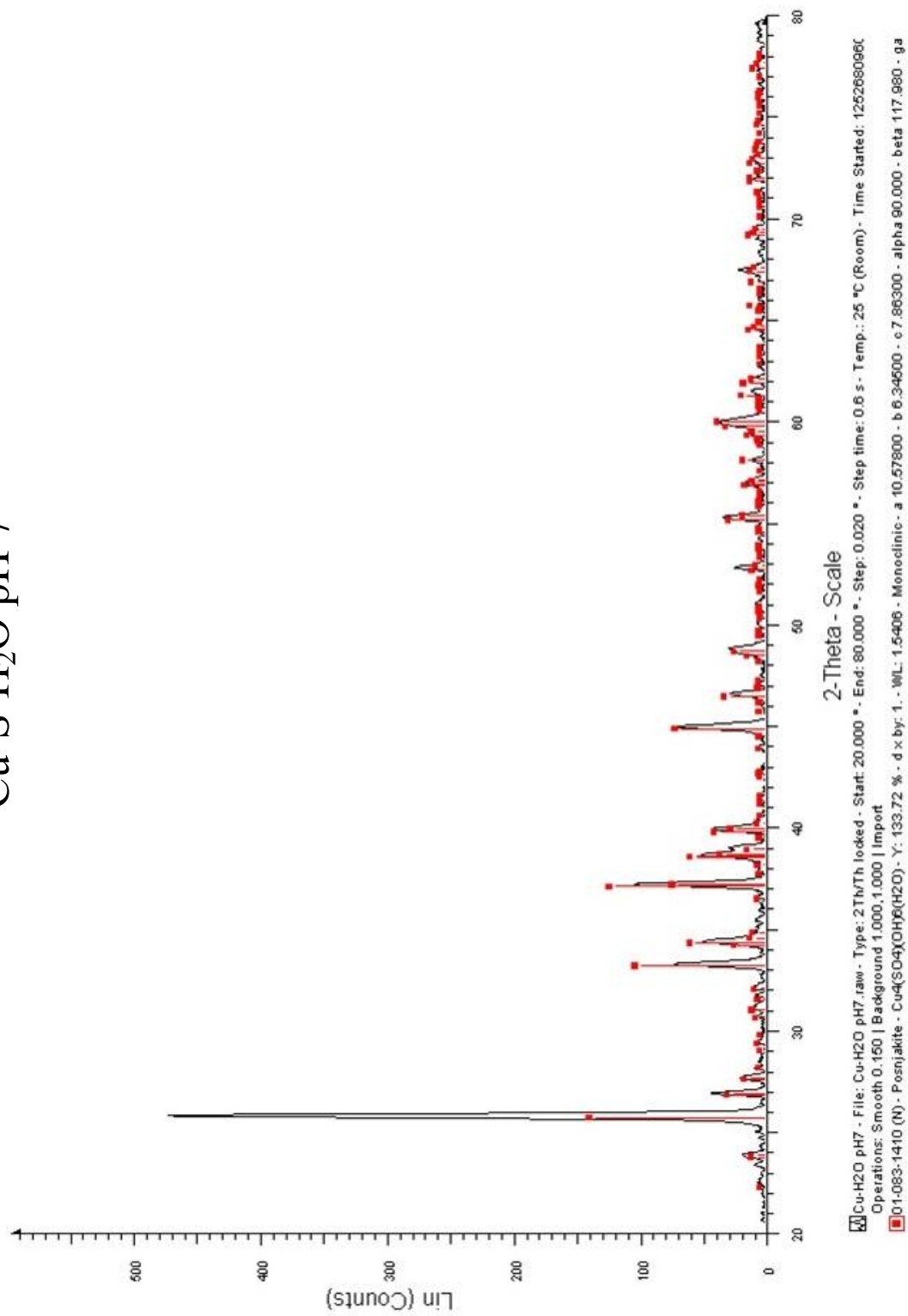




**Figura G. 2. Fotomicrografía, microanálisis y mapeo de una muestra del sistema Pb-H<sub>2</sub>O a pH 11.**

Anexo **H**Difractogramas de rayos X para el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.Figura H. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 6.

Cu-S-H<sub>2</sub>O pH 6.5Figura H. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 6.5.

Cu-S-H<sub>2</sub>O pH 7Figura H. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 7.

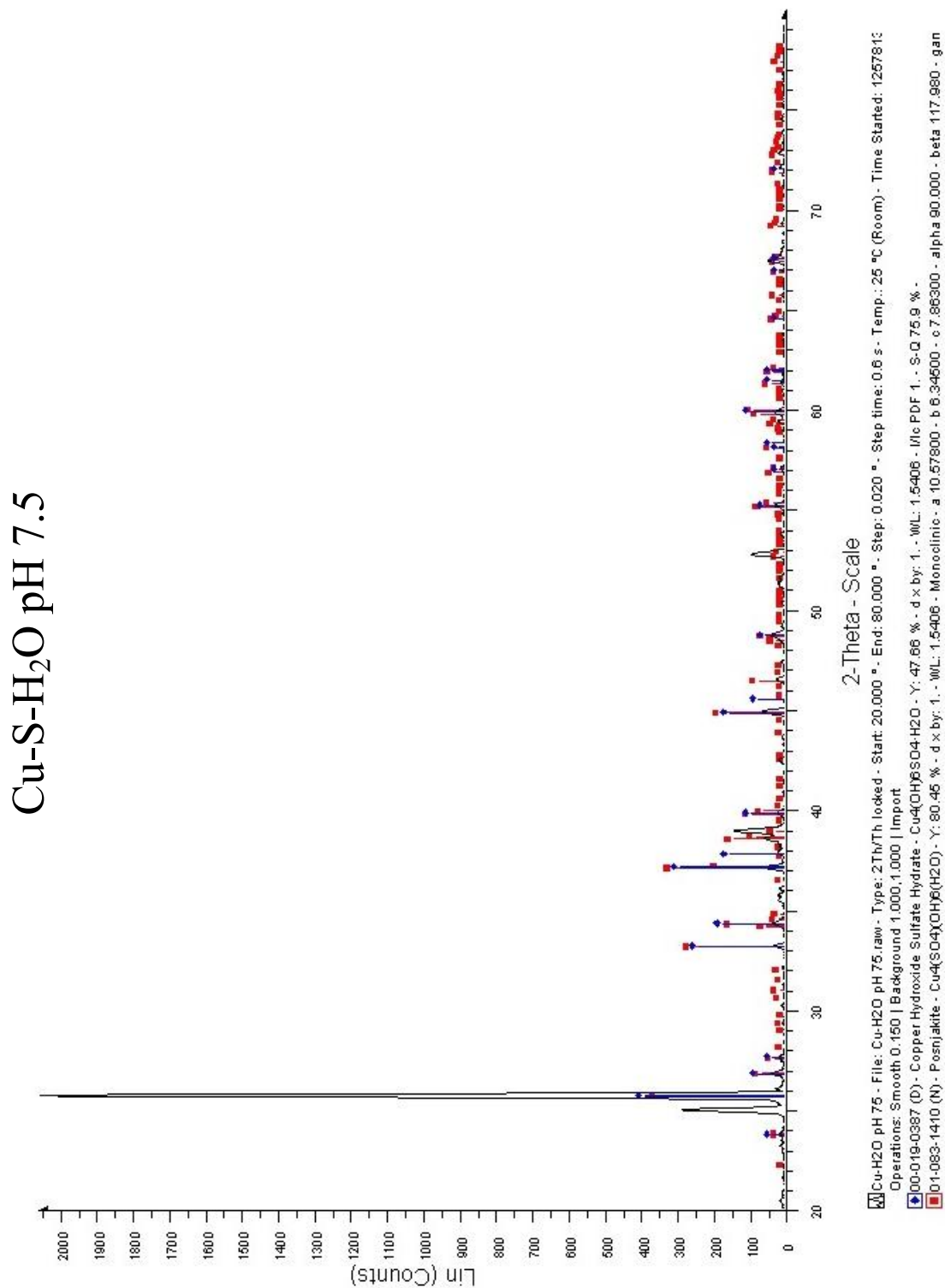
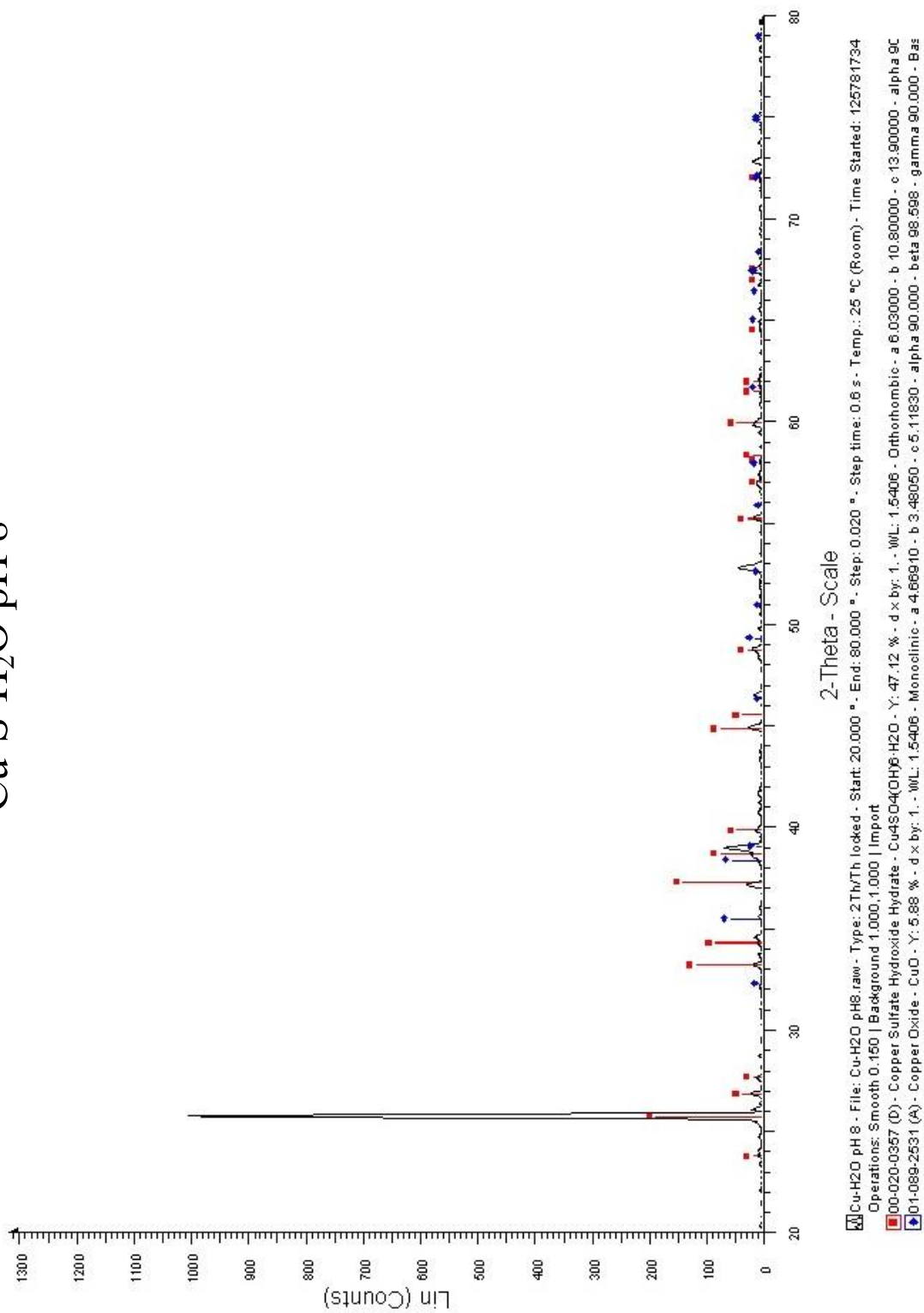


Figura H. 4. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 7.5.

Cu-S-H<sub>2</sub>O pH 8Figura H. 5. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 8.

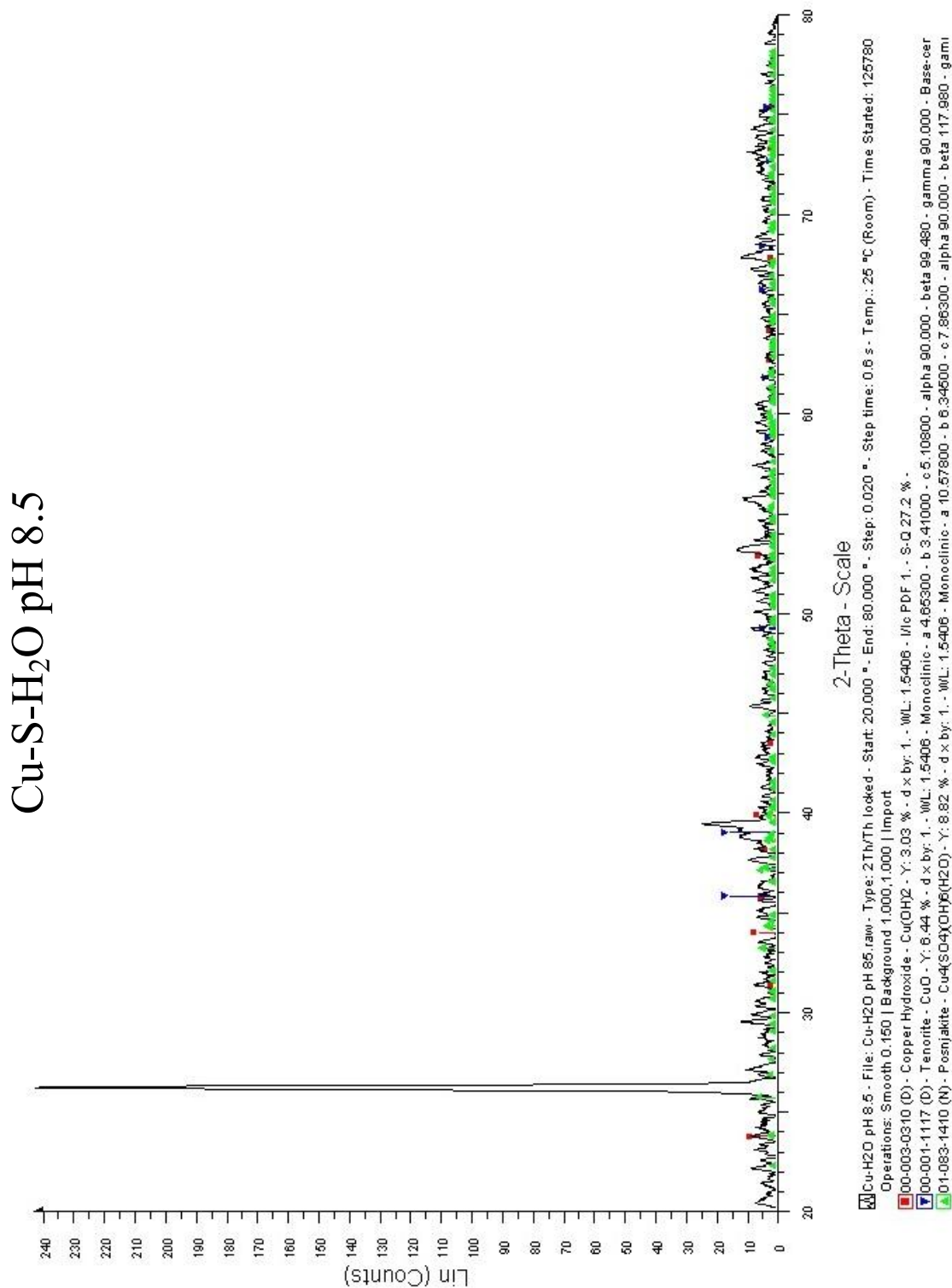
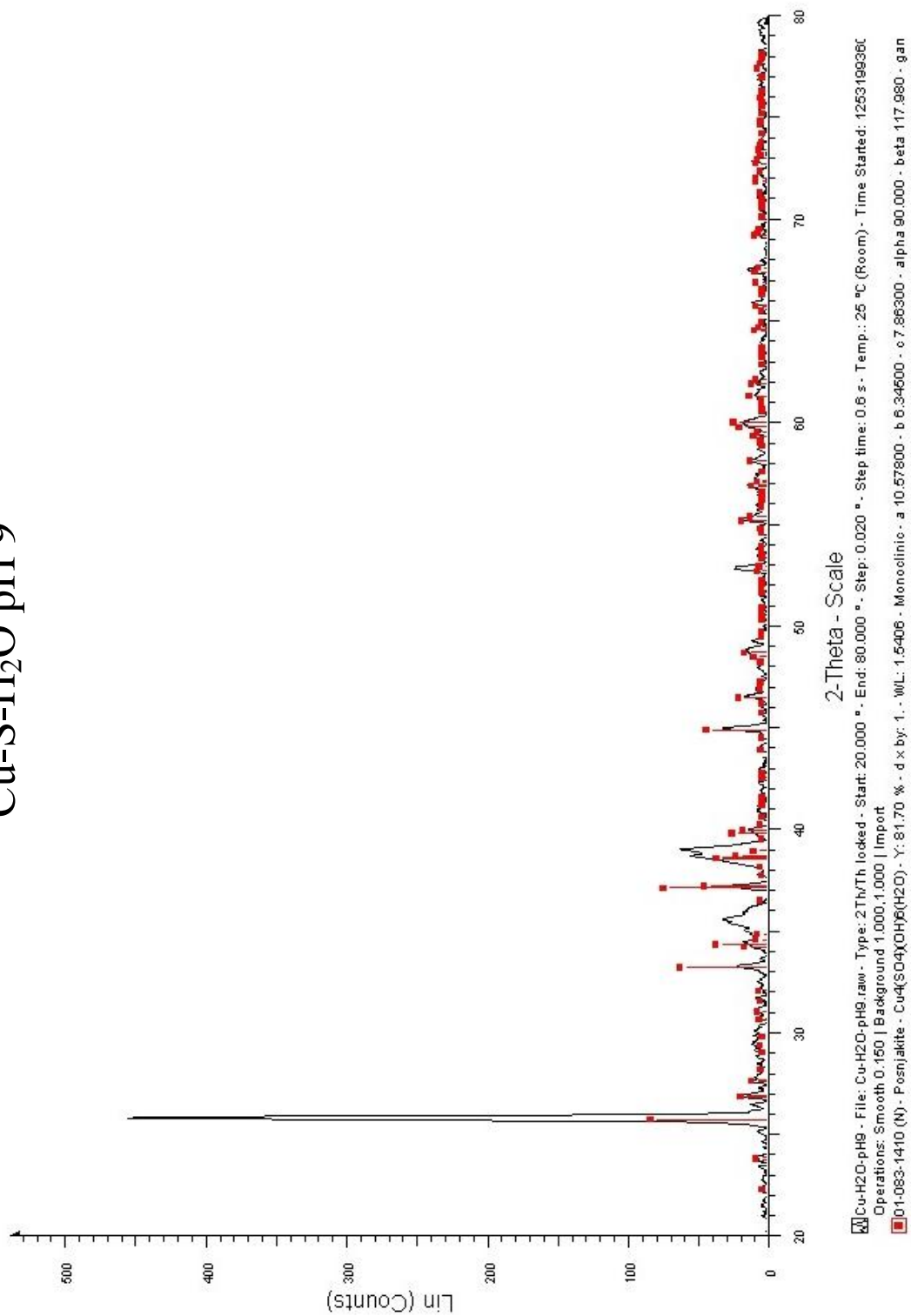


Figura H. 6. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 8.5.

Cu-S-H<sub>2</sub>O pH 9Figura H. 7. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 9.



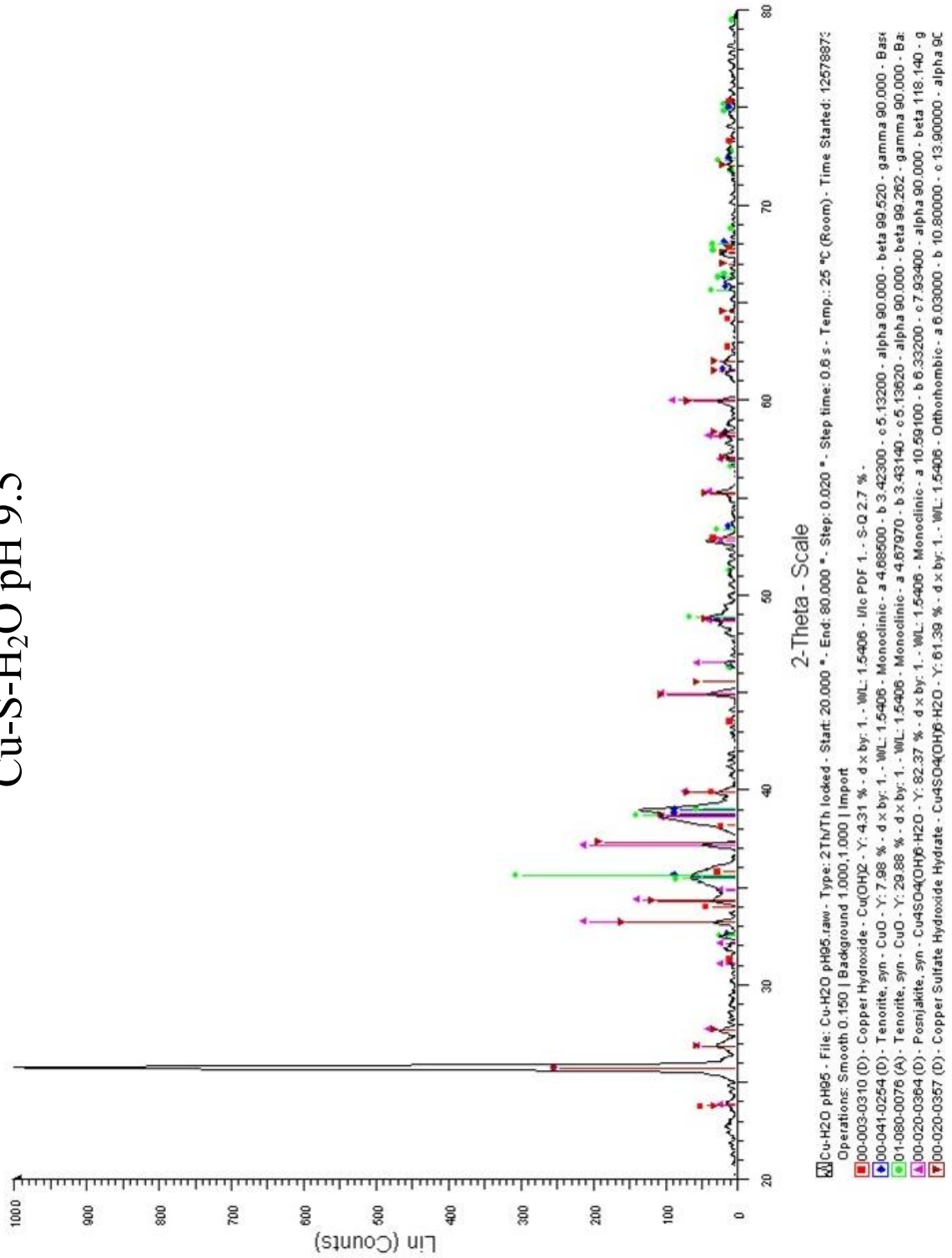
Cu-S-H<sub>2</sub>O pH 9.5

Figura H. 8. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 9.5.

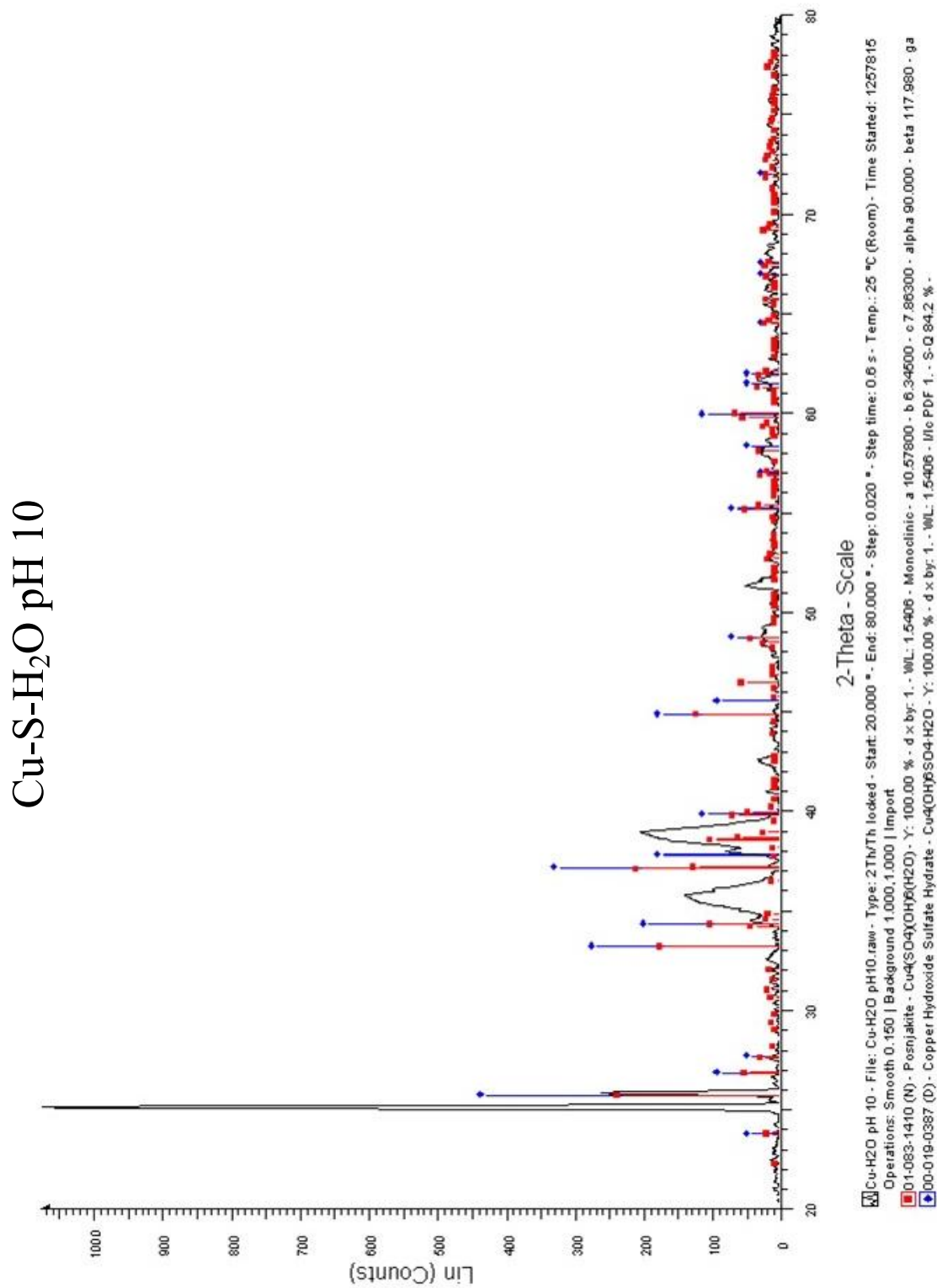
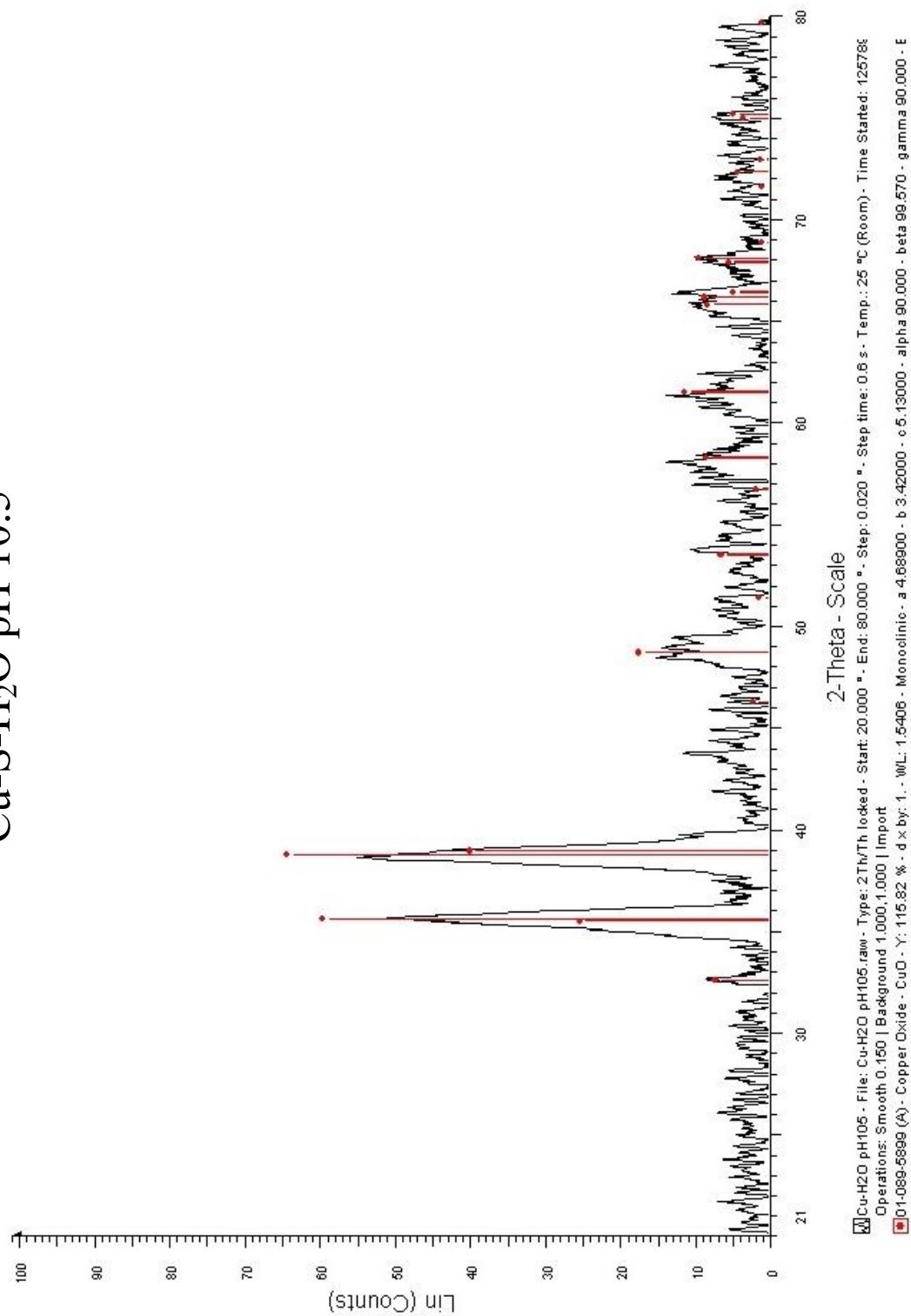


Figura H. 9. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 10.

Cu-S-H<sub>2</sub>O pH 10.5Figura H. 10. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 10.5.

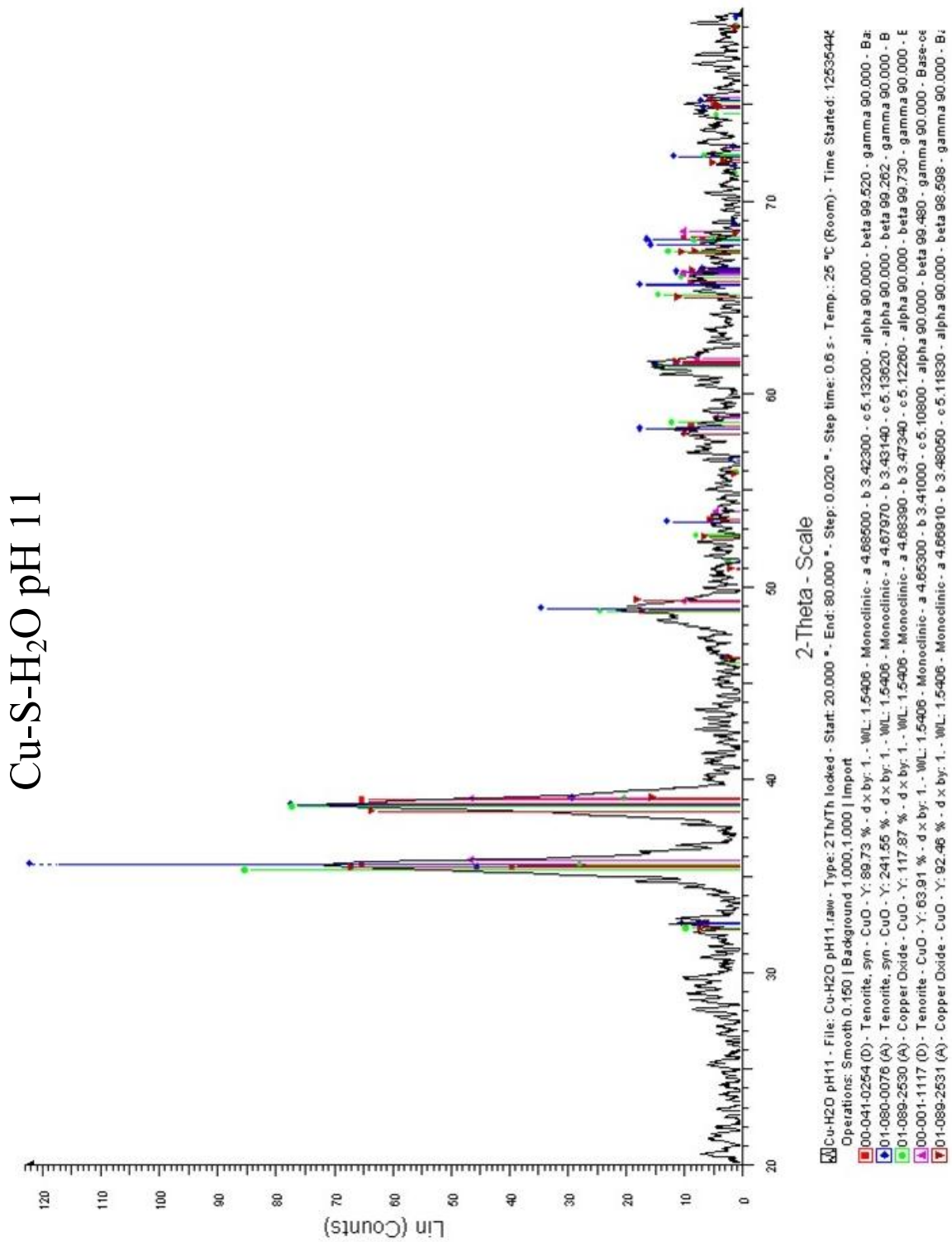


Figura H. 11. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 11.

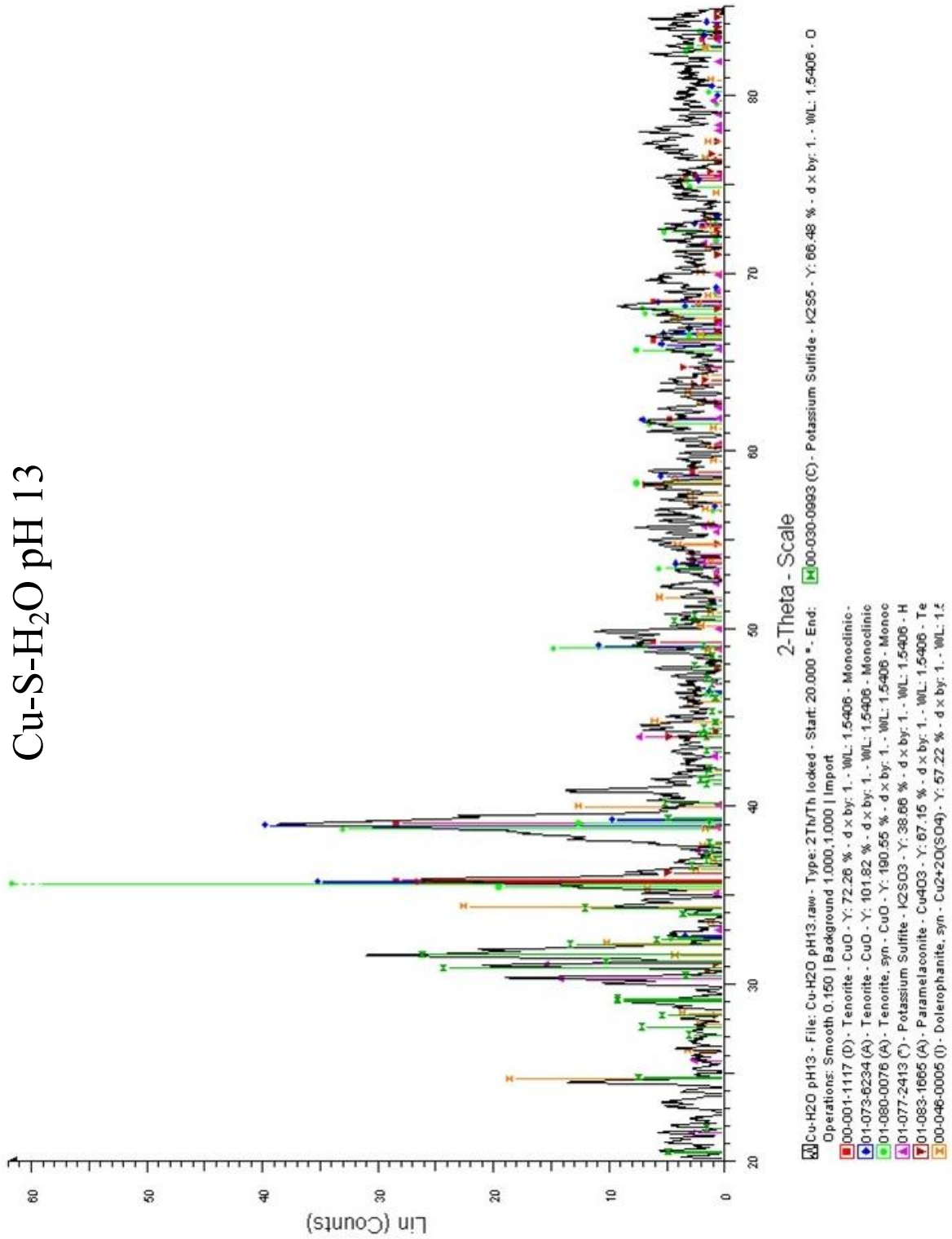
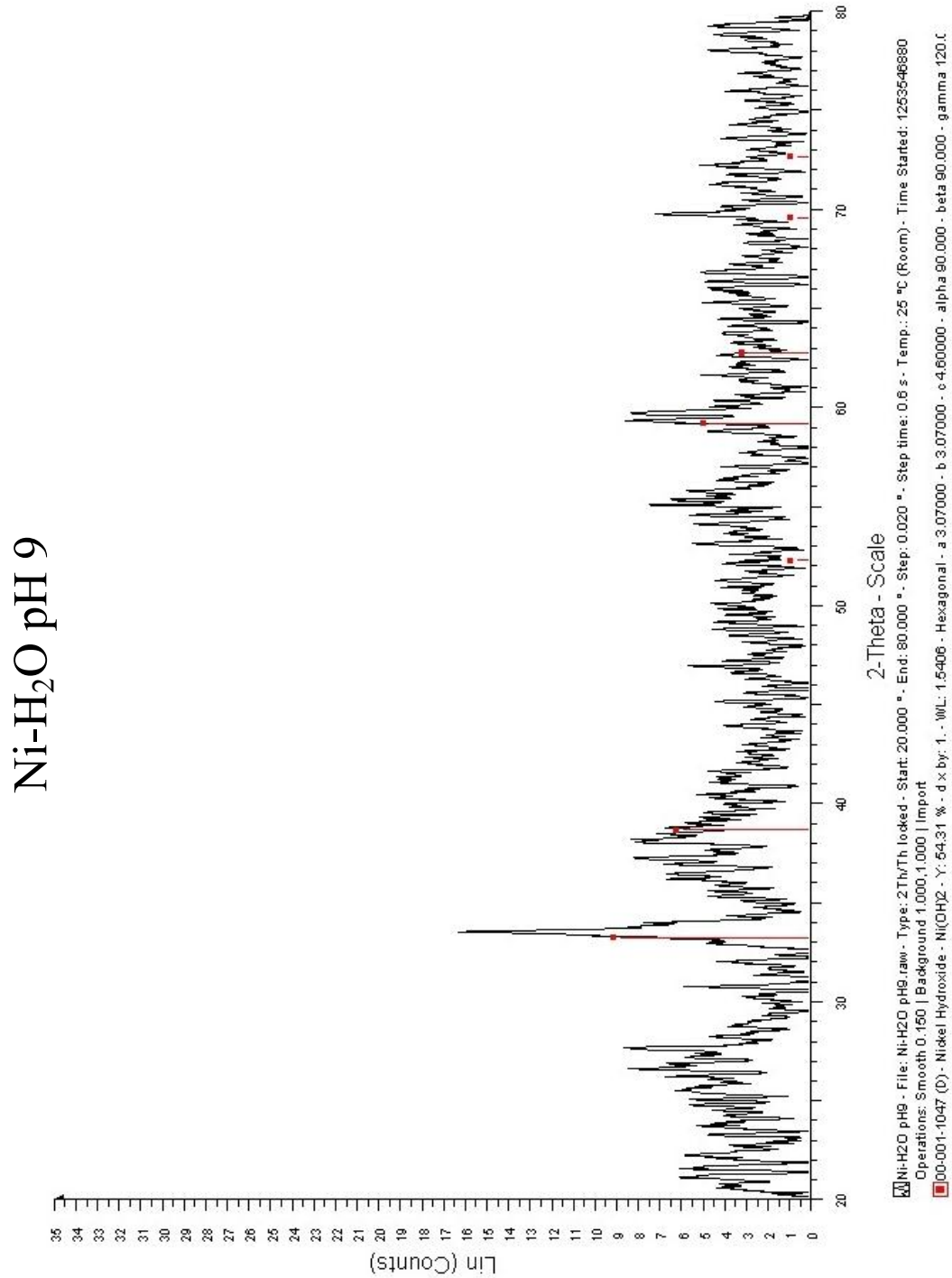
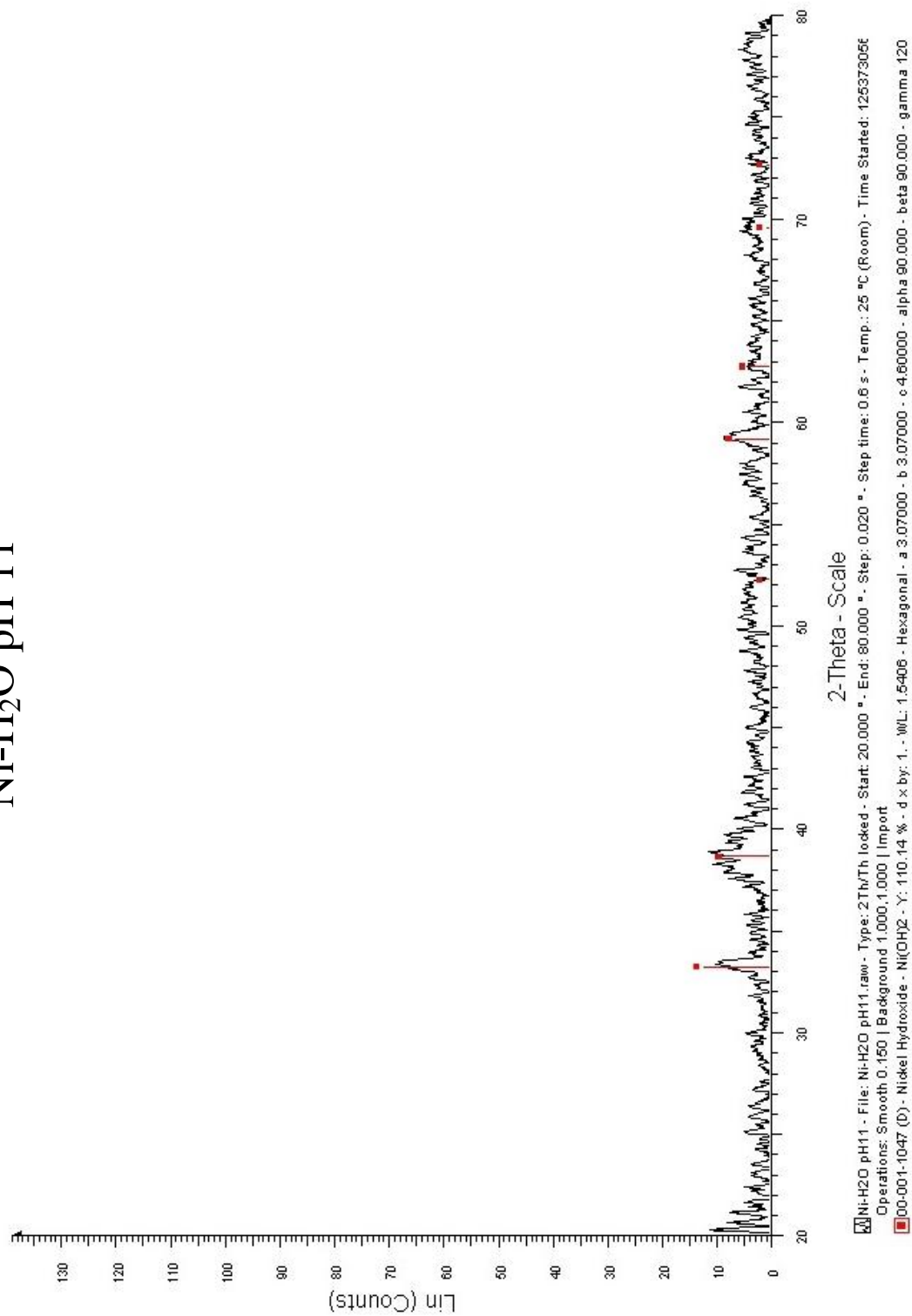


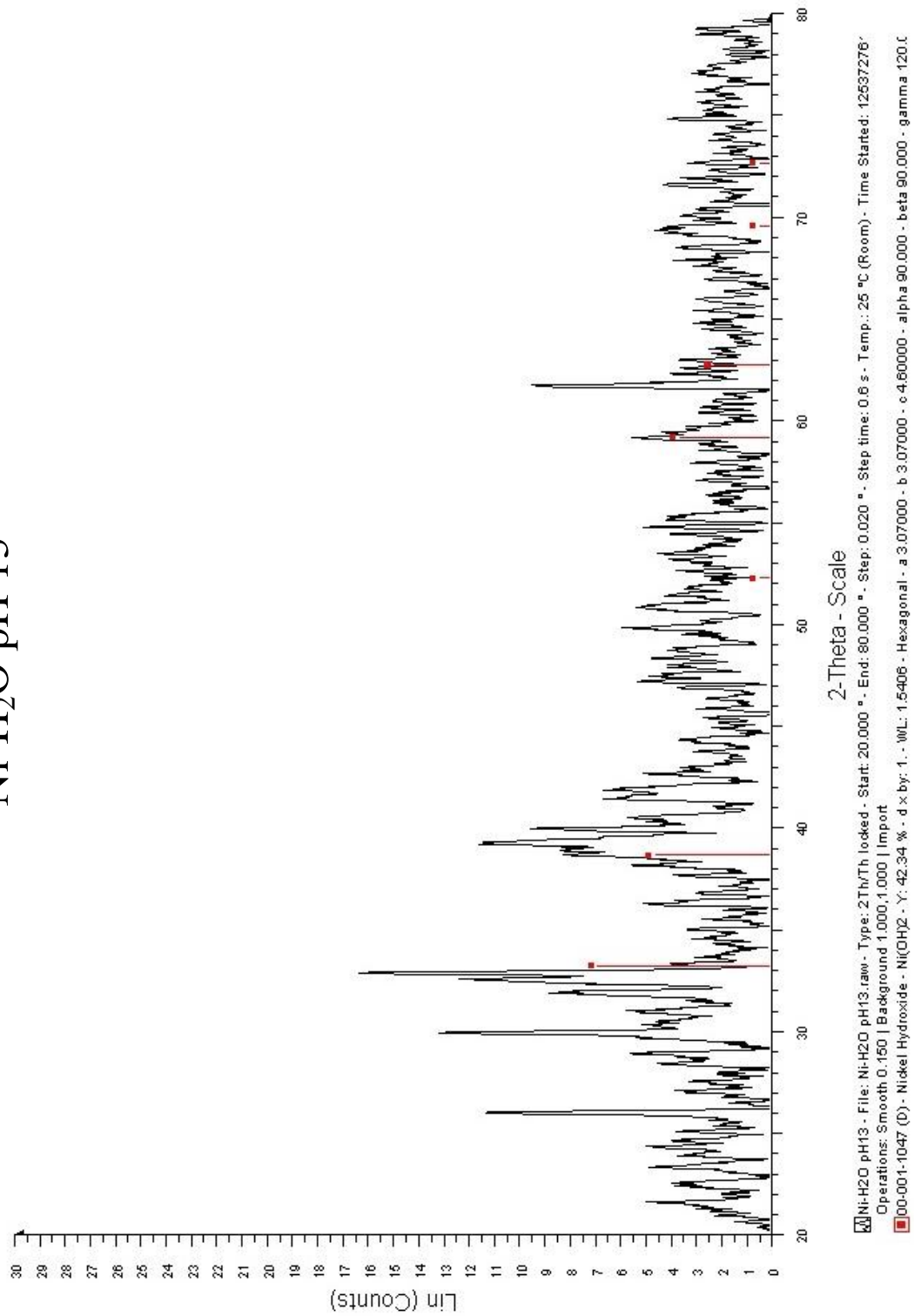
Figura H. 12. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a pH 13.

## Anexo I

Difractogramas de rayos X para el sistema Ni-H<sub>2</sub>O.Figura I. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 9.

Ni-H<sub>2</sub>O pH 11Figura I. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 11.



Ni-H<sub>2</sub>O pH 13Figura I. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Ni-H<sub>2</sub>O a pH 13.



## Anexo J

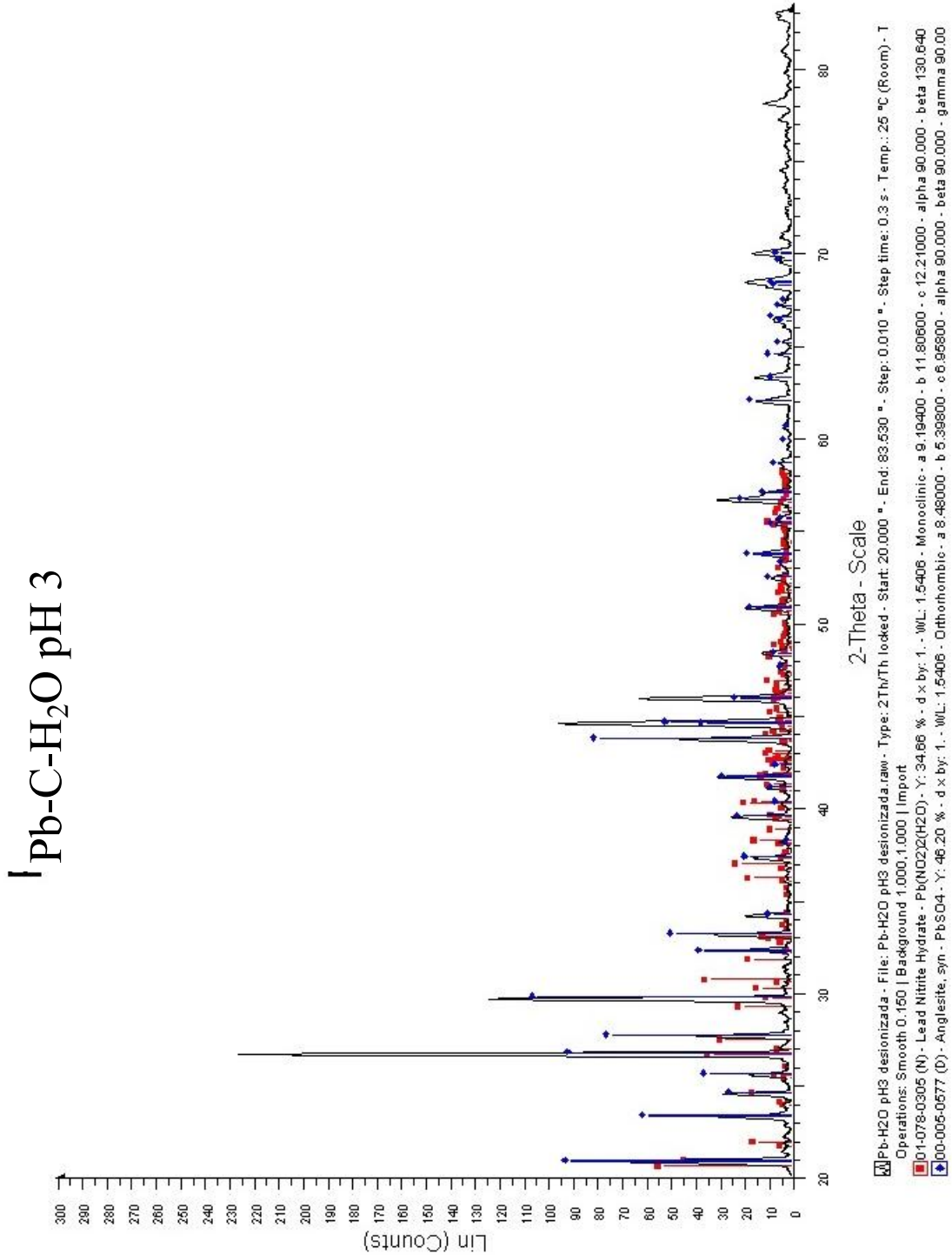
Difractogramas de rayos X para el sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O.

Figura J. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a pH 3.

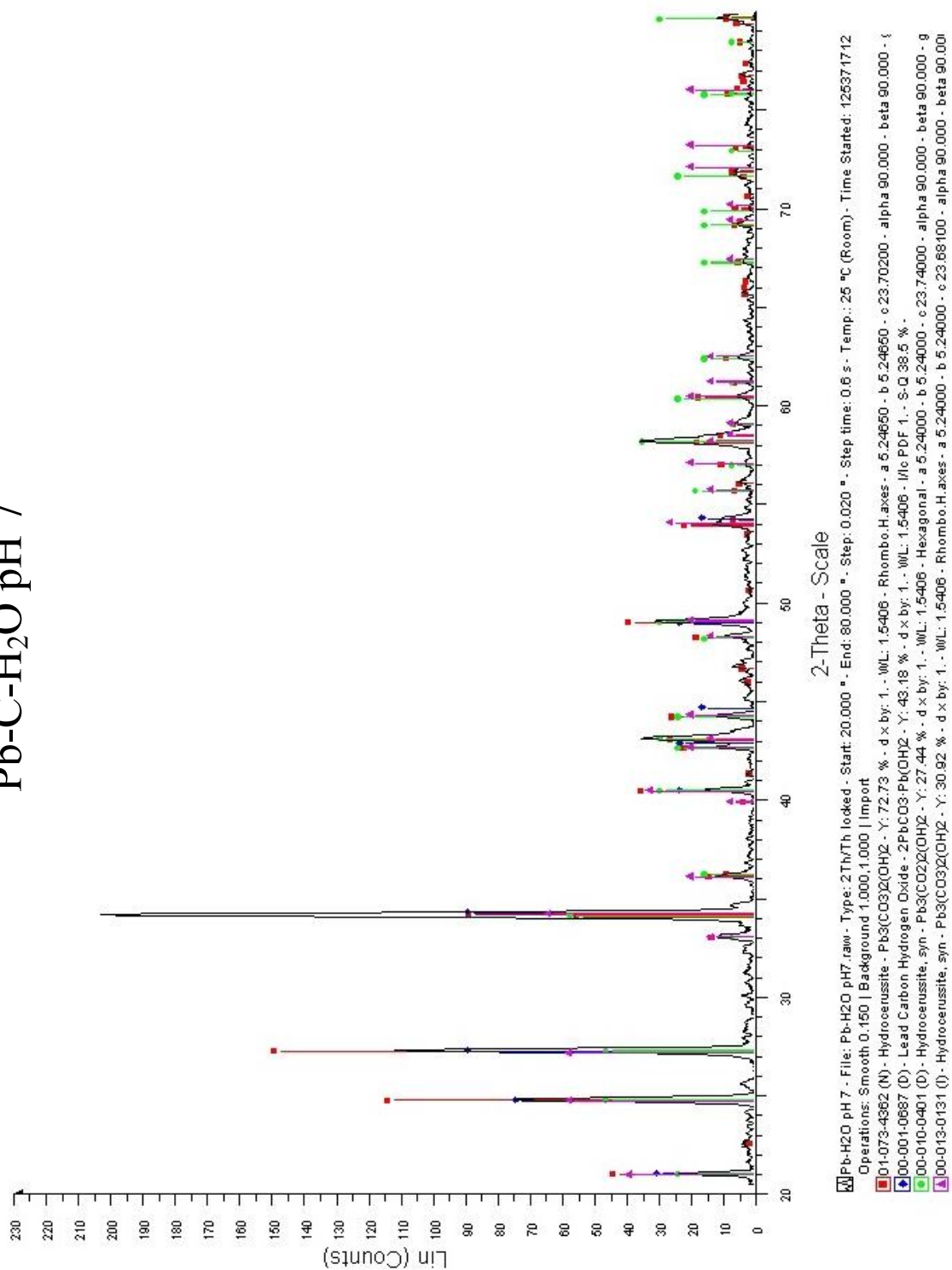
Pb-C-H<sub>2</sub>O pH 7

Figura J. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a pH 7.

## Pb-C-H<sub>2</sub>O pH 9

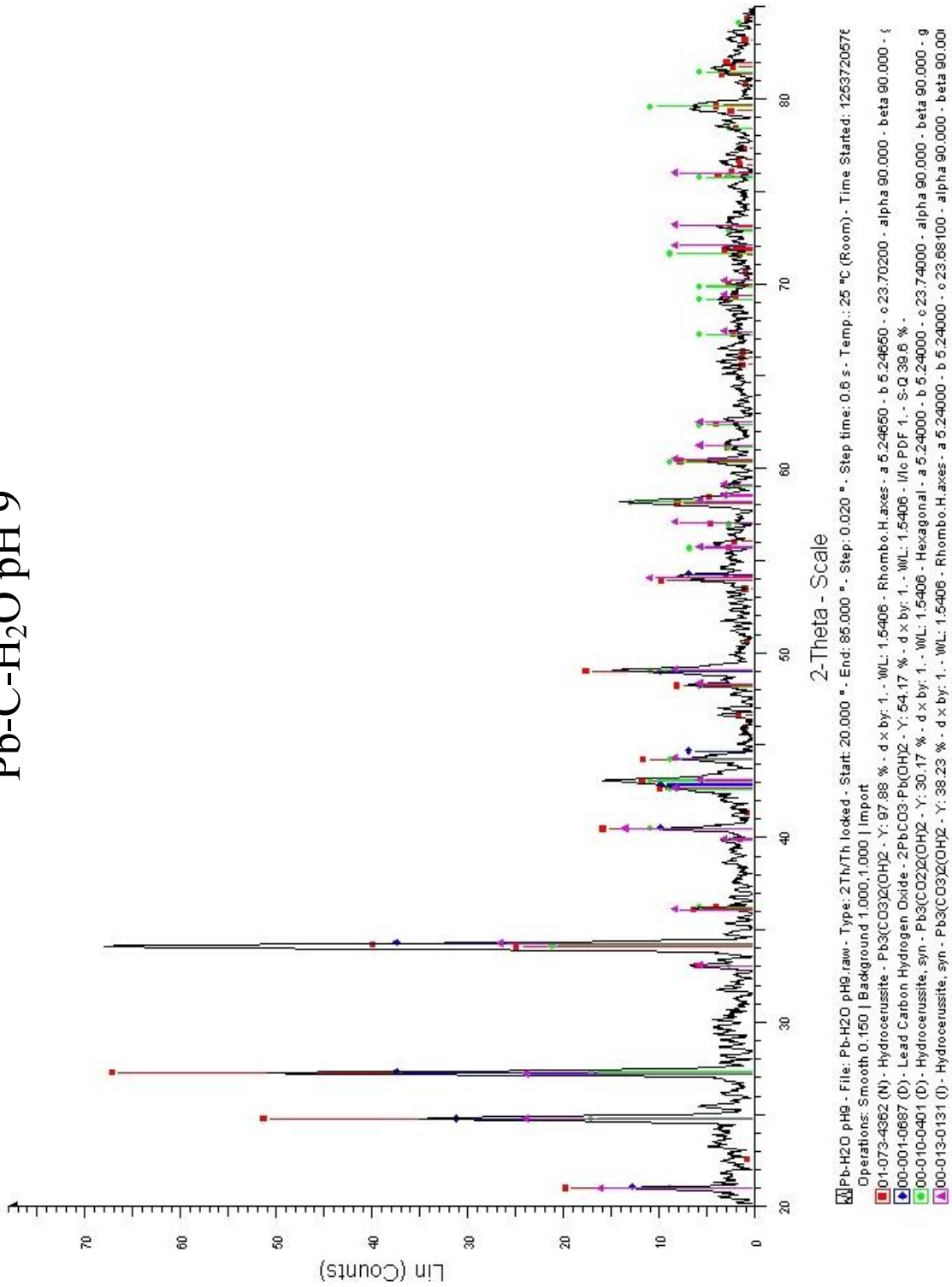
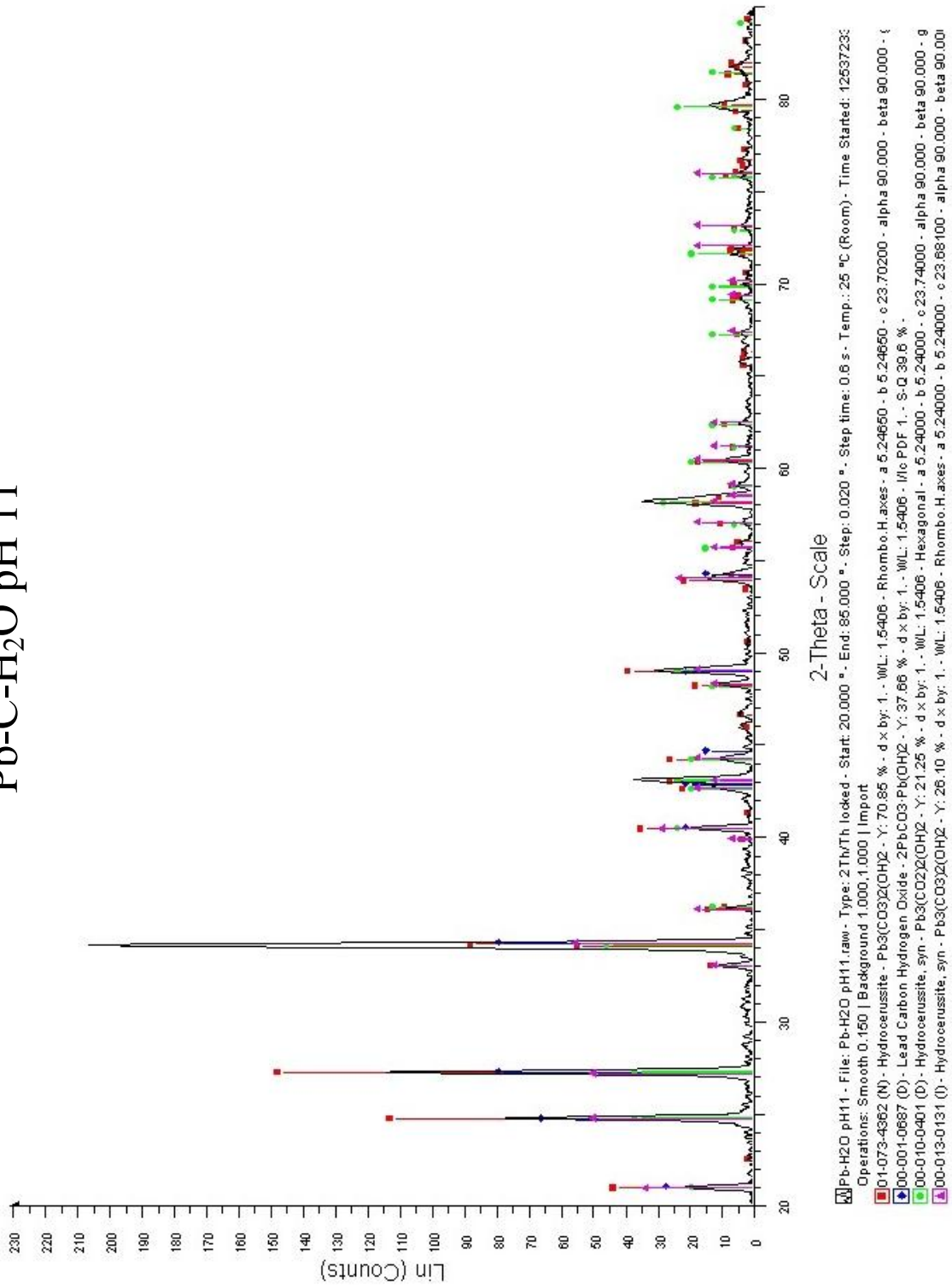


Figura J. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O a pH 9.

## Pb-C-H<sub>2</sub>O pH 11



Anexo **K****Cálculos termodinámicos de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.**

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
Datos de introducción:						
A (25°C)=	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085
Z+ =	2	2	2	2	2	2
Z- =	2	2	2	2	2	2
Z+ Z- =	4	4	4	4	4	4
PM de Cu=	63.54	63.54	63.54	63.54	63.54	63.54
PM de CuSO <sub>4</sub> =	159.604	159.604	159.604	159.604	159.604	159.604
40 ppm de Cu en 1 Lt						
masa de Cu (gr)=	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
masa del soluto CuSO <sub>4</sub> (gr)=	0.100474662	0.10047466	0.10047466	0.10047466	0.10047466	0.10047466
moles del soluto CuSO <sub>4</sub> =	0.000629525	0.00062952	0.00062952	0.00062952	0.00062952	0.00062952
disolvente gr=	999.8995253	999.899525	999.899525	999.899525	999.899525	999.899525
masa del disolvente (kg)=	0.999899525	0.99989952	0.99989952	0.99989952	0.99989952	0.99989952
molalidad=	0.000629588	0.00062958	0.00062958	0.00062958	0.00062958	0.00062958
	<b>pH</b>					
	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>13</b>
P.M. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr/mol)=	98	98	98	98	98	98
ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	0.0035	0.00005	0	0	0	0
gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	0.006475	0.0000925	0	0	0	0
mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	6.60714E-05	9.43878E-07	0	0	0	0
P.M. H <sub>2</sub> O (gr/mol)=	18	18	18	18	18	18
ml H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.0665	0.00495	0	0	0	0
gr H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.0665	0.00495	0	0	0	0
mol H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.003694444	0.000275	0	0	0	0
P.M. KOH (gr/mol)=	56.102	56.102	56.102	56.102	56.102	56.102
ml KOH=	0					
gr KOH=	0	0	0.0031	0.0068	0.00615	0.367
mol KOH=	0	0	5.52565E-05	0.00012120	0.00010962	0.00654165
P.M. H <sub>2</sub> O (gr/mol)=	18	18	18	18	18	18
ml H <sub>2</sub> O (KOH)=	0	0	0.3069	0.1532	0.12885	6.973
gr H <sub>2</sub> O (KOH)=	0	0	0.3069	0.1532	0.12885	6.973

mol H <sub>2</sub> O (KOH)=	0	0	0.01705	0.00851111	0.00715833	0.38738888
gr H <sub>2</sub> O inicial/muestra=	166.6499209	166.649920	166.649920	166.649920	166.649920	166.649920
gr H <sub>2</sub> O total de la muestra=	166.7164209	166.654870	166.956820	166.803120	166.778770	173.622920
masa total del disolvente (kg)=	0.166716421	0.16665487	0.16695682	0.16680312	0.16677877	0.17362292
m Cu <sup>2+</sup> (CuSO <sub>4</sub> )=	0.003776021	0.00377741	0.00377058	0.00377405	0.00377460	0.00362581
Z Cu <sup>2+</sup> (CuSO <sub>4</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (CuSO <sub>4</sub> )=	0.003776021	0.00377741	0.00377058	0.00377405	0.00377460	0.00362581
Z SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (CuSO <sub>4</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m 2 <sup>H+</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.000792621	1.13273E-05	0	0	0	0
Z 2 <sup>H+</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	1	1	1	1	1	1
m SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.00039631	5.66367E-06	0	0	0	0
Z SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m K <sup>+</sup> (KOH)=	0	0	0.00033096	0.00072665	0.00065728	0.03767737
Z K <sup>+</sup> (KOH)=	1	1	1	1	1	1
m OH <sup>-</sup> (KOH)=	0	0	0.00033096	0.00072665	0.00065728	0.03767737
Z OH <sup>-</sup> (KOH)=	1	1	1	1	1	1
I fuerza iónica (de la solución)=	0.016293015	0.01512665	0.01541329	0.01582288	0.01575572	0.05218064
Log(I fuerza iónica)=	-1.787998547	-1.82025714	-1.81210440	-1.80071432	-1.80256158	-1.2824906
<b>γ±coef. De actividad=</b>	<b>1.818143209</b>	<b>1.77894531</b>	<b>1.78863499</b>	<b>1.80241556</b>	<b>1.80016109</b>	<b>2.91493107</b>
<b>aCu<sup>2+</sup> actividad del Cu<sup>2+</sup>=</b>	<b>0.005469965</b>	<b>0.00525322</b>	<b>0.00080087</b>	<b>4.0815E-05</b>	<b>1.6987E-10</b>	<b>1.8496E-05</b>
<b>aH<sup>+</sup> actividad del H<sup>+</sup>=</b>	<b>0.001</b>	<b>0.00001</b>	<b>0.0000001</b>	<b>1E-09</b>	<b>1E-11</b>	<b>1E-13</b>
Cu total (ppm)=	40	40	40	40	40	40
Cu <sup>2+</sup> en sol centrifugado(ppm)=	31.87	31.27	4.75	0.24	0.000001	0.07
Cu precipitado (ppm)=	8.13	8.73	35.25	39.76	39.999999	39.93
molalidad del Cu total=	0.003776021	0.00377741	0.00377058	0.00377405	0.00377460	0.00362581
m Cu <sup>2+</sup> en solución=	0.003008545	0.00295299	0.00044775	2.2644E-05	9.43652E-11	6.34518E-06
I fuerza iónica del ión Cu <sup>2+</sup> =	0.006017089	0.00590598	0.00089551	4.5288E-05	1.8873E-10	1.26904E-05

Anexo **L****Cálculos termodinámicos de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad del sistema Ni-H<sub>2</sub>O.**

	<b>pH 3</b>	<b>pH 5</b>	<b>pH 7</b>	<b>pH 9</b>	<b>pH 11</b>	<b>pH 13</b>
Datos de introducción:						
A (25°C)=	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085
Z+ =	2	2	2	2	2	2
Z- =	2	2	2	2	2	2
Z+ Z- =	4	4	4	4	4	4
PM de Ni=	58.6934	58.6934	58.6934	58.6934	58.6934	58.6934
PM de NiSO <sub>4</sub> =	154.7594	154.7594	154.7594	154.7594	154.7594	154.7594
40 ppm de Ni en 1 Lt						
masa de Ni (gr)=	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
masa del soluto NiSO <sub>4</sub> (gr)=	0.10546971	0.10546971	0.10546971	0.10546971	0.10546971	0.10546971
moles del soluto NiSO <sub>4</sub> =	0.00068151	0.00068151	0.00068151	0.00068151	0.00068151	0.00068151
disolvente gr=	999.89453	999.89453	999.89453	999.89453	999.89453	999.89453
masa del disolvente (kg)=	0.99989453	0.99989453	0.99989453	0.99989453	0.99989453	0.99989453
molalidad=	0.00068158	0.00068158	0.00068158	0.00068158	0.00068158	0.00068158
				<b>pH</b>		
	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>13</b>
P.M. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr/mol)=	98	98	98	98	98	98
ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	0.0035	0.00005	0.0018	0	0	0
gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	0.006475	0.0000925	0.00333	0	0	0
mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	6.6071E-05	9.4388E-07	3.398E-05	0	0	0
P.M. H <sub>2</sub> O (gr/mol)=	18	18	18	18	18	18
ml H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.0764	0.00495	0.01782	0	0	0
gr H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.0764	0.00495	0.01782	0	0	0
mol H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.00424444	0.000275	0.00099	0	0	0
P.M. KOH (gr/mol)=	56.102	56.102	56.102	56.102	56.102	56.102
ml KOH=	0					
gr KOH=	0	0.00003	0.00009	0.00181	0.00645	0.275
mol KOH=	0	5.3474E-07	1.6042E-06	3.2263E-05	0.00011497	0.00490179
P.M. H <sub>2</sub> O (gr/mol)=	18	18	18	18	18	18
ml H <sub>2</sub> O (KOH)=		0.00297	0.00891	0.17919	0.22655	5.225
gr H <sub>2</sub> O (KOH)=	0	0.00297	0.00891	0.17919	0.22655	5.225

mol H <sub>2</sub> O (KOH)=	0	0.000165	0.000495	0.009955	0.01258611	0.29027778
gr H <sub>2</sub> O inicial/muestra=	166.649088	166.649088	166.649088	166.649088	166.649088	166.649088
gr H <sub>2</sub> O total de la muestra=	166.725488	166.657008	166.675818	166.828278	166.875638	171.874088
masa total del disolvente (kg)=	0.16672549	0.16665701	0.16667582	0.16682828	0.16687564	0.17187409
m Ni <sup>2+</sup> (NiSO <sub>4</sub> )=	0.0040876	0.00408928	0.00408882	0.00408508	0.00408393	0.00396516
Z Ni <sup>2+</sup> (NiSO <sub>4</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (NiSO <sub>4</sub> )=	0.0040876	0.00408928	0.00408882	0.00408508	0.00408393	0.00396516
Z SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (NiSO <sub>4</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m 2H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.00079258	1.1327E-05	0.00040773	0	0	0
Z 2H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	1	1	1	1	1	1
m SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.00039629	5.6636E-06	0.00020387	0	0	0
Z SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m K <sup>+</sup> (KOH)=	0	3.2086E-06	9.6248E-06	0.00019339	0.00068895	0.02851963
Z K <sup>+</sup> (KOH)=	1	1	1	1	1	1
m OH <sup>-</sup> (KOH)=	0	3.2086E-06	9.6248E-06	0.00019339	0.00068895	0.02851963
Z OH <sup>-</sup> (KOH)=	1	1	1	1	1	1
I fuerza iónica=	0.01753928	0.01637733	0.01697651	0.01653373	0.01702465	0.04438026
Log(I fuerza iónica)=	-1.7559882	-1.7857568	-1.7701516	-1.7816292	-1.7689217	-1.3528101
<b>γ±coef. De actividad=</b>	<b>1.859408</b>	<b>1.8209541</b>	<b>1.8408477</b>	<b>1.8261604</b>	<b>1.8424401</b>	<b>2.6822244</b>
<b>aNi<sup>2+</sup> actividad del Ni<sup>2+</sup>=</b>	<b>0.0071654</b>	<b>0.0066794</b>	<b>0.0066312</b>	<b>0.004476</b>	<b>0.000222</b>	<b>0.0002978</b>
<b>aH<sup>+</sup> actividad del H<sup>+</sup>=</b>	<b>0.001</b>	<b>0.00001</b>	<b>0.0000001</b>	<b>1E-09</b>	<b>1E-11</b>	<b>1E-13</b>
Ni <sup>2+</sup> total (ppm)=	40	40	40	40	40	40
Ni <sup>2+</sup> en sol centrifugado(ppm)=	37.71	35.88	35.24	24	1.18	1.12
Ni <sup>2+</sup> precipitado (ppm)=	2.29	4.12	4.76	16	38.82	38.88
% de Ni precipitado=	5.725	10.3	11.9	40	97.05	97.2
molalidad del Ni total=	0.0040876	0.00408928	0.00408882	0.00408508	0.00408393	0.00396516
m Ni <sup>2+</sup> en solución=	0.00385359	0.00366809	0.00360225	0.00245105	0.00012048	0.00011102
I fuerza iónica del ión Ni <sup>2+</sup> =	0.00770718	0.00733617	0.0072045	0.0049021	0.00024095	0.00022205

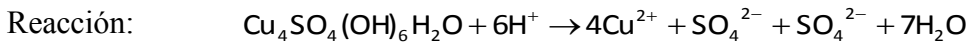


Anexo **M****Cálculos termodinámicos de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad del sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O.**

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
Datos de introducción:						
A (25°C)=	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085	0.5085
Z <sup>+</sup>  =	2	2	2	2	2	2
Z <sup>-</sup>  =	1	1	1	1	1	1
Z <sup>+</sup> - Z <sup>-</sup>  =	3	3	3	3	3	3
PM de Pb=	207.19	207.19	207.19	207.19	207.19	207.19
PM de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =	331.2	331.2	331.2	331.2	331.2	331.2
40 ppm de Pb en 1 Lt						
masa de Pb (gr)=	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
masa del soluto Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (gr)=	0.06394131	0.06394131	0.06394131	0.06394131	0.06394131	0.06394131
moles del soluto Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =	0.00019306	0.00019306	0.00019306	0.00019306	0.00019306	0.00019306
disolvente gr=	999.9360587	999.9360587	999.9360587	999.9360587	999.9360587	999.9360587
masa del disolvente (kg)=	0.999936059	0.999936059	0.999936059	0.999936059	0.999936059	0.999936059
molalidad=	0.000193072	0.000193072	0.000193072	0.000193072	0.000193072	0.000193072
	<b>pH</b>					
	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>13</b>
P.M. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr/mol)=	98	98	98	98	98	98
ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	<b>0.00475</b>	<b>0.00005</b>	<b>0.00003</b>	<b>0.00009</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	0.0087875	0.0000925	0.0000555	0.0001665	0	0
mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	8.96684E-05	9.43878E-07	5.66327E-07	1.69898E-06	0	0
P.M. H <sub>2</sub> O (gr/mol)=	18	18	18	18	18	18
ml H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	<b>0.09025</b>	<b>0.00495</b>	<b>0.00297</b>	<b>0.00891</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
gr H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.09025	0.00495	0.00297	0.00891	0	0
mol H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.005013889	0.000275	0.000165	0.000495	0	0
P.M. KOH (gr/mol)=	56.102	56.102	56.102	56.102	56.102	56.102
ml KOH=	0					
gr KOH=	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0048</b>	<b>0.6175</b>
mol KOH=	0	0	1.42597E-05	1.60422E-05	8.55584E-05	0.011006738
P.M. H <sub>2</sub> O (gr/mol)=	18	18	18	18	18	18
ml H <sub>2</sub> O (KOH)=	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0792</b>	<b>0.0171</b>	<b>0.0912</b>	<b>7.5525</b>
gr H <sub>2</sub> O (KOH)=	0	0	0.0792	0.0171	0.0912	7.5525
mol H <sub>2</sub> O (KOH)=	0	0	0.0044	0.00095	0.005066667	0.419583333

gr H <sub>2</sub> O inicial/muestra=	166.6560098	166.6560098	166.6560098	166.6560098	166.6560098	166.6560098
gr H <sub>2</sub> O total de la muestra=	166.7462598	166.6609598	166.7381798	166.6820198	166.7472098	174.2085098
masa total del disolvente (kg)=	0.16674626	0.16666096	0.16673818	0.16668202	0.16674721	0.17420851
m Pb <sup>2+</sup> (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )=	0.001157804	0.001158397	0.00115786	0.00115825	0.001157798	0.001108209
Z Pb <sup>2+</sup> (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-1</sup> (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )=	0.001157804	0.001158397	0.00115786	0.00115825	0.001157798	0.001108209
Z (NO <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup> (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )=	1	1	1	1	1	1
m 2H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.001075507	1.13269E-05	6.793E-06	2.03859E-05	0	0
Z 2H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	1	1	1	1	1	1
m SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	0.000537753	5.66346E-06	3.3965E-06	1.01929E-05	0	0
Z SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=	2	2	2	2	2	2
m K <sup>+</sup> (KOH)=	0	0	8.55218E-05	9.62444E-05	0.000513103	0.063181401
Z K <sup>+</sup> (KOH)=	1	1	1	1	1	1
m OH <sup>-</sup> (KOH)=	0	0	8.55218E-05	9.62444E-05	0.000513103	0.063181401
Z OH <sup>-</sup> (KOH)=	1	1	1	1	1	1
I fuerza iónica (de la solución)=	0.004507771	0.002912982	0.002990362	0.003022449	0.003407597	0.065951925
Log(I fuerza iónica)=	-2.3460381	-2.5356621	-2.5242762	-2.5196410	-2.46755182	-1.18077252
<b>γ±coef. De actividad=</b>	<b>1.26596578</b>	<b>1.20874409</b>	<b>1.21177154</b>	<b>1.21301764</b>	<b>1.22758193</b>	<b>2.46470692</b>
<b>aPb<sup>2+</sup> actividad del Pb<sup>2+</sup>=</b>	<b>0.00038402</b>	<b>0.0013624</b>	<b>0.00021467</b>	<b>2.6695E-05</b>	<b>0</b>	<b>0.00273141</b>
<b>aH<sup>+</sup> actividad del H<sup>+</sup>=</b>	<b>0.001</b>	<b>0.00001</b>	<b>0.0000001</b>	<b>1E-09</b>	<b>1E-11</b>	<b>1E-13</b>
Pb total (ppm)=	40	40	40	40	40	40
Pb <sup>2+</sup> en sol centrifugado(ppm)=	<b>10.48</b>	<b>38.92</b>	<b>6.12</b>	<b>0.76</b>	<b>0</b>	<b>40</b>
Pb precipitado (ppm)=	29.52	1.08	33.88	39.24	40	0
% de Pb precipitado=	73.8	2.7	84.7	98.1	100	0
molalidad del Pb total=	0.00115780	0.00115839	0.00115786	0.00115825	0.00115779	0.00110820
m Pb <sup>2+</sup> en solución=	0.00030334	0.00112712	0.000177153	2.20068E-05	0	0.001108209
I fuerza iónica del ión Pb <sup>2+</sup> =	0.00060668	0.00225424	0.00035430	4.40135E-05	0	0.00221641

## Anexo N

**Valores de pH de equilibrio de cambio de fase del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.**Cálculos termodinámicos del sistema Cu-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

$$\Delta G^\circ_R = 4\Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} + \Delta G^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} + 7\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}} + 6\Delta G^\circ_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} = 15535.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} = -177820.26 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -56644.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}} = -488535 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}^+} = 0$$

$$\Delta G^\circ_R = 4(15535.4 \text{ cal/mol}) + (-177820.26 \text{ cal/mol}) + 7(-56644.4 \text{ cal/mol}) - 488535 \text{ cal/mol} + 6(0)$$

$$\Delta G^\circ_R = -23654 \text{ cal/mol}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ_R/RT} = e^{\left[ \frac{-(-23654 \text{ cal/mol})}{(1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K})(298\text{K})} \right]} \Rightarrow K = 2.23538\text{E}17$$

E° no se puede calcular por la falta de electrones en la reacción por lo tanto el pH se calcula a partir de K.

$$K = \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})^4 (a_{\text{SO}_4^{2-}}) (a_{\text{H}_2\text{O}})^7}{(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) (a_{\text{H}^+})^6}$$

$$\log K = 4 \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) + \log(a_{\text{SO}_4^{2-}}) + 7 \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) - 6 \log(a_{\text{H}^+})$$

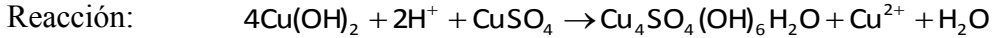
$$\log K = 4 \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) + \log(a_{\text{SO}_4^{2-}}) + 7 \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + 6(-\log(a_{\text{H}^+}))$$

$$\log K = 4 \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) + \log(a_{\text{SO}_4^{2-}}) + 7 \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + 6(\text{pH})$$

$$\text{pH} = \frac{\log K + \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) - 4 \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) - \log(a_{\text{SO}_4^{2-}}) - 7 \log(a_{\text{H}_2\text{O}})}{6}$$

$$\text{pH} = \frac{\log(2.23538\text{E}17) + \log(1) - 4 \log(8.0087\text{E}-04) - \log\left(\frac{8.0087\text{E}-04}{4}\right) - 7 \log(1)}{6}$$

$$\text{pH} = 5.57227$$

Cálculos termodinámicos del sistema Cu-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}} + \Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 4\Delta G^\circ_{\text{Cu(OH)}_2} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}^+} - \Delta G^\circ_{\text{CuSO}_4^{-2}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}} = -488535 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} = 15535.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -56644.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cu(OH)}_2} = -89149.1 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}^+} = 0$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CuSO}_4} = -158222 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_R = \left(-488537 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right) + \left(15535.4 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right) + \left(-56644.4 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right) - 4\left(-89149.1 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right) - 2(0) - \left(-15822 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)$$

$$\Delta G^\circ_R = -14827.8 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ_R}{RT}} = e^{\left[\frac{-(-14827.8 \frac{\text{cal}}{\text{mol}})}{(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}})(298\text{K})}\right]} \Rightarrow K = 7.5066\text{E}10$$

E° no se puede calcular por la falta de electrones en la reacción por lo tanto el pH se calcula a partir de K.

$$K = \frac{(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}})(a_{\text{Cu}^{2+}})(a_{\text{H}_2\text{O}})}{(a_{\text{Cu(OH)}_2})^4(a_{\text{H}^+})^2(a_{\text{CuSO}_4})}$$

$$\log K = \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) + \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - 4\log(a_{\text{Cu(OH)}_2}) - 2\log(a_{\text{H}^+}) - \log(a_{\text{CuSO}_4})$$

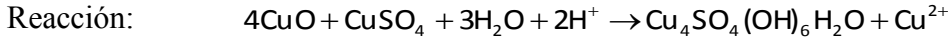
$$\log K = \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) + \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - 4\log(a_{\text{Cu(OH)}_2}) + 2(-\log(a_{\text{H}^+})) - \log(a_{\text{CuSO}_4})$$

$$\log K = \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) + \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - 4\log(a_{\text{Cu(OH)}_2}) + 2\text{pH} - \log(a_{\text{CuSO}_4})$$

$$\text{pH} = \frac{\log K + \log(a_{\text{CuSO}_4}) + 4\log(a_{\text{Cu(OH)}_2}) - \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) - \log(a_{\text{H}_2\text{O}})}{2}$$

$$\text{pH} = \frac{\log(7.5066\text{E}10) + \log(1) + 4\log(1) - \log(1) - \log(4.0815\text{E}-05) - \log(1)}{2}$$

$$\text{pH} = 7.63231$$

Cálculos termodinámicos del sistema Cu-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}} + \Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} - 4\Delta G^\circ_{\text{CuO}} - \Delta G^\circ_{\text{CuSO}_4} - 3\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}} = -488535 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} = 15535.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CuO}} = -31070.7 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CuSO}_4} = -158222 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -56644.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}^+} = 0$$

$$\Delta G^\circ_R = (-488537 \text{ cal/mol}) + (15535.4 \text{ cal/mol}) - 4(-31070.7 \text{ cal/mol}) - (-15822 \text{ cal/mol}) - 3(-56644.4 \text{ cal/mol}) - 2(0)$$

$$\Delta G^\circ_R = -20563.6 \text{ cal/mol}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ_R / RT} = e^{\left[ \frac{-(-20563.6 \text{ cal/mol})}{(1.987 \text{ cal/mol}) (298\text{K})} \right]} \Rightarrow K = 1.20882\text{E}15$$

E° no se puede calcular por la falta de electrones en la reacción por lo tanto el pH se calcula a partir de K.

$$K = \frac{(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}})(a_{\text{Cu}^{2+}})}{(a_{\text{CuO}})^4 (a_{\text{CuSO}_4})(a_{\text{H}_2\text{O}})^3 (a_{\text{H}^+})^2}$$

$$\log K = \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) - 4\log(a_{\text{CuO}}) - \log(a_{\text{CuSO}_4}) - 3\log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - 2\log(a_{\text{H}^+})$$

$$\log K = \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) - 4\log(a_{\text{CuO}}) - \log(a_{\text{CuSO}_4}) - 3\log(a_{\text{H}_2\text{O}}) + 2(-\log(a_{\text{H}^+}))$$

$$\log K = \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) + \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) - 4\log(a_{\text{CuO}}) - \log(a_{\text{CuSO}_4}) - 3\log(a_{\text{H}_2\text{O}}) + 2\text{pH}$$

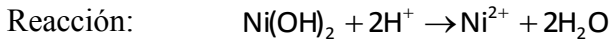
$$\text{pH} = \frac{\log K + 4\log(a_{\text{CuO}}) + \log(a_{\text{CuSO}_4}) + 3\log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Cu}^{2+}})}{2}$$

$$\text{pH} = \frac{\log(1.20882\text{E}15) + 4\log(1) + \log(1) + 3\log(1) - \log(1) - \log(4.0815\text{E}-05)}{2}$$

$$\text{pH} = 9.73577$$

## Valores de pH de equilibrio de cambio de fase del sistema Ni-H<sub>2</sub>O.

Cálculos termodinámicos del sistema Ni-H<sub>2</sub>O



$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{\text{Ni}^{2+}} + 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{Ni(OH)}_2} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Ni}^{2+}} = -10994.3 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}^+} = 0$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -56644.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Ni(OH)}_2} = -106836 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_R = \left(-10994.3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right) + 2\left(-56644.4 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right) - \left(-106836 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right) - 2(0)$$

$$\Delta G^\circ_R = -17447.1 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ_R / RT} = e^{\left[\frac{-(-17447.1 \text{ cal/mol})}{(1.987 \text{ cal/mol})(298\text{K})}\right]} \Rightarrow K = 6.25988\text{E}12$$

E° no se puede calcular por la falta de electrones en la reacción por lo tanto el pH se calcula a partir de K.

$$K = \frac{(a_{\text{Ni}^{2+}})(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(a_{\text{Ni(OH)}_2})(a_{\text{H}^+})^2}$$

$$\log K = \log(a_{\text{Ni}^{2+}}) + 2\log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Ni(OH)}_2}) - 2\log(a_{\text{H}^+})$$

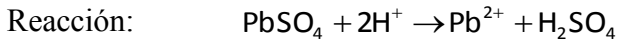
$$\log K = \log(a_{\text{Ni}^{2+}}) + 2\log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Ni(OH)}_2}) + 2(-\log(a_{\text{H}^+}))$$

$$\log K = \log(a_{\text{Ni}^{2+}}) + 2\log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(a_{\text{Ni(OH)}_2}) + 2\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{\log K - \log(a_{\text{Ni(OH)}_2}) - \log(a_{\text{Ni}^{2+}}) - 2\log(a_{\text{H}_2\text{O}})}{2}$$

$$\text{pH} = \frac{\log(6.25988\text{E}12) - \log(1) - \log(0.004476012) - 2\log(1)}{2}$$

$$\text{pH} = 7.57284$$

Anexo **O****Valores de pH de equilibrio de cambio de fase del sistema Pb-C-H<sub>2</sub>O.**Cálculos termodinámicos del sistema Pb-H<sub>2</sub>O

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{\text{Pb}^{2+}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \Delta G^\circ_{\text{PbSO}_4} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Pb}^{2+}} = -5736.14 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -194551 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{PbSO}_4} = -194312 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}^+} = 0$$

$$\Delta G^\circ_R = (-5736.14 \text{ cal/mol}) + (-194551 \text{ cal/mol}) - (-194312 \text{ cal/mol}) - 2(0)$$

$$\Delta G^\circ_R = -5975.14 \text{ cal/mol}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ_R/RT} = e^{\left[ \frac{-(-5975.14 \text{ cal/mol})}{(1.987 \text{ cal/mol})(298\text{K})} \right]} \Rightarrow K = 24124.8$$

E° no se puede calcular por la falta de electrones en la reacción por lo tanto el pH se calcula a partir de K.

$$K = \frac{(a_{\text{Pb}^{2+}})(a_{\text{H}_2\text{SO}_4})}{(a_{\text{PbSO}_4})(a_{\text{H}^+})^2}$$

$$\log K = \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) + \log(a_{\text{H}_2\text{SO}_4}) - \log(a_{\text{PbSO}_4}) - 2\log(a_{\text{H}^+})$$

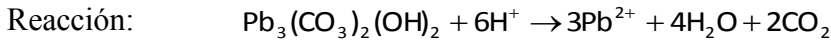
$$\log K = \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) + \log(a_{\text{H}_2\text{SO}_4}) - \log(a_{\text{PbSO}_4}) + 2(-\log(a_{\text{H}^+}))$$

$$\log K = \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) + \log(a_{\text{H}_2\text{SO}_4}) - \log(a_{\text{PbSO}_4}) + 2\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{\log K + \log(a_{\text{PbSO}_4}) - \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) - \log(a_{\text{H}_2\text{SO}_4})}{2}$$

$$\text{pH} = \frac{\log(24124.8) + \log(1) - \log(0.000384024) - \log(1)}{2}$$

$$\text{pH} = 3.89905$$

Cálculos termodinámicos del sistema Pb-H<sub>2</sub>O

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = 3\Delta G^\circ_{\text{Pb}^{2+}} + 4\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + 2\Delta G^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta G^\circ_{\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2} - 6\Delta G^\circ_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Pb}^{2+}} = -5736.14 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -56644.4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CO}_2} = -94168.3 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2} = -407504.78 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}^+} = 0$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = 3(-5736.14 \text{ cal/mol}) + 4(-56644.4 \text{ cal/mol}) + 2(-94168.3 \text{ cal/mol}) - (-407504.78 \text{ cal/mol}) - 6(0)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = -24617.8 \text{ cal/mol}$$

$$K = e^{-\Delta G_{\text{R}}/RT} = e^{\left[ \frac{-(-24617.8 \text{ cal/mol})}{(1.987 \text{ cal/mol})(298\text{K})} \right]} \Rightarrow K = 1.13747\text{E}18$$

E° no se puede calcular por la falta de electrones en la reacción por lo tanto el pH se calcula a partir de K.

$$K = \frac{(a_{\text{Pb}^{2+}})^3 (a_{\text{H}_2\text{O}})^4 (a_{\text{CO}_2})^2}{(a_{\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2}) (a_{\text{H}^+})^6}$$

$$\log K = 3 \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) + 4 \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) + 2 \log(a_{\text{CO}_2}) - \log(a_{\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2}) - 6 \log(a_{\text{H}^+})$$

$$\log K = 3 \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) + 4 \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) + 2 \log(a_{\text{CO}_2}) - \log(a_{\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2}) + 6(-\log(a_{\text{H}^+}))$$

$$\log K = 3 \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) + 4 \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) + 2 \log(a_{\text{CO}_2}) - \log(a_{\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2}) + 6\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{\log K + \log(a_{\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2}) - 3 \log(a_{\text{Pb}^{2+}}) - 4 \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - 2 \log(a_{\text{CO}_2})}{6}$$

$$\text{pH} = \frac{\log(1.13747\text{E}18) + \log(1) - 3 \log(0.00021467) - 4 \log(1) - 2 \log(0.0003)}{6}$$

$$\text{pH} = 6.01773$$



## Anexo P

### Valores de conductancia y conductividad del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O.

Mediciones de Conductividad, Potencial electroquímico ORP y pH en celda de conductividad, Sistema Cu-H<sub>2</sub>O.

pH	ORP (Volts)	Conductancia (m siemens)	ORP (RmV)
6.14	0.4979	2.16	497.9
6.2	0.484	2.2	484
6	0.4893	2.29	489.3
5.57	0.4983	2.36	498.3
5.01	0.5051	2.4	505.1
4.7	0.5102	2.48	510.2
4.51	0.519	2.61	519
4.26	0.5245	2.79	524.5
4.03	0.5291	3.11	529.1
4.24	0.5338	3.05	533.8
4.5	0.5354	2.89	535.4
4.72	0.5346	2.83	534.6
5	0.5312	2.77	531.2
5.37	0.5243	2.75	524.3
5.56	0.5194	2.74	519.4
5.76	0.5194	2.76	519.4
6.02	0.4883	2.79	488.3
6.28	0.4565	2.84	456.5
6.37	0.4518	2.88	451.8
6.43	0.4488	2.89	448.8
6.47	0.4514	2.93	451.4
6.49	0.4527	2.96	452.7
6.53	0.4583	3.02	458.3
6.75	0.4512	3.19	451.2
6.92	0.4443	3.26	444.3
7	0.4408	3.31	440.8
7.25	0.4293	3.41	429.3
7.52	0.4157	3.47	415.7
7.82	0.4004	3.51	400.4
8.23	0.3828	3.55	382.8
8.72	0.3622	3.61	362.2
9.03	0.348	3.64	348
9.25	0.3362	3.71	336.2
9.52	0.3184	3.84	318.4
9.76	0.3065	3.97	306.5
10.01	0.2962	4.19	296.2
10.25	0.2827	4.5	282.7
10.52	0.2555	5.69	255.5
10.77	0.2517	5.9	251.7
11.02	0.2393	7.18	239.3

Experimento de medición de solo el sistema Agua- Modificadores de pH H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y KOH (sin sal)

pH	ORP (Volts)	Conductancia (m siemens)	ORP (RmV)
7.16	0.3719	0.382	371.9
6.64	0.3952	0.42	395.2
6.48	0.3974	0.42	397.4
6.23	0.4015	0.44	401.5
6.06	0.4038	0.451	403.8
5.52	0.4088	0.47	408.8
5.01	0.4127	0.559	412.7
4.45	0.4175	0.67	417.5
4.14	0.422	0.951	422
4	0.4252	1.174	425.2
4.33	0.4282	1.099	428.2
4.59	0.4299	0.95	429.9
4.73	0.429	0.95	429
5	0.4316	0.878	431.6
5.51	0.4282	0.86	428.2
5.76	0.4279	0.873	427.9
6.06	0.4239	0.903	423.9
6.29	0.421	0.959	421
6.49	0.4172	0.987	417.2
6.76	0.4126	1.073	412.6
7.02	0.4075	1.108	407.5
7.24	0.3986	1.141	398.6
7.56	0.3849	1.202	384.9
7.85	0.3755	1.214	375.5
8.39	0.3612	1.247	361.2
8.77	0.3458	1.274	345.8
9.02	0.3274	1.303	327.4
9.27	0.3154	1.354	315.4
9.53	0.3043	1.423	304.3
9.74	0.2934	1.532	293.4
10.01	0.2815	1.757	281.5
10.25	0.2714	2.07	271.4
10.52	0.2595	2.63	259.5
10.75	0.2483	3.5	248.3
11.02	0.2432	5.06	243.2

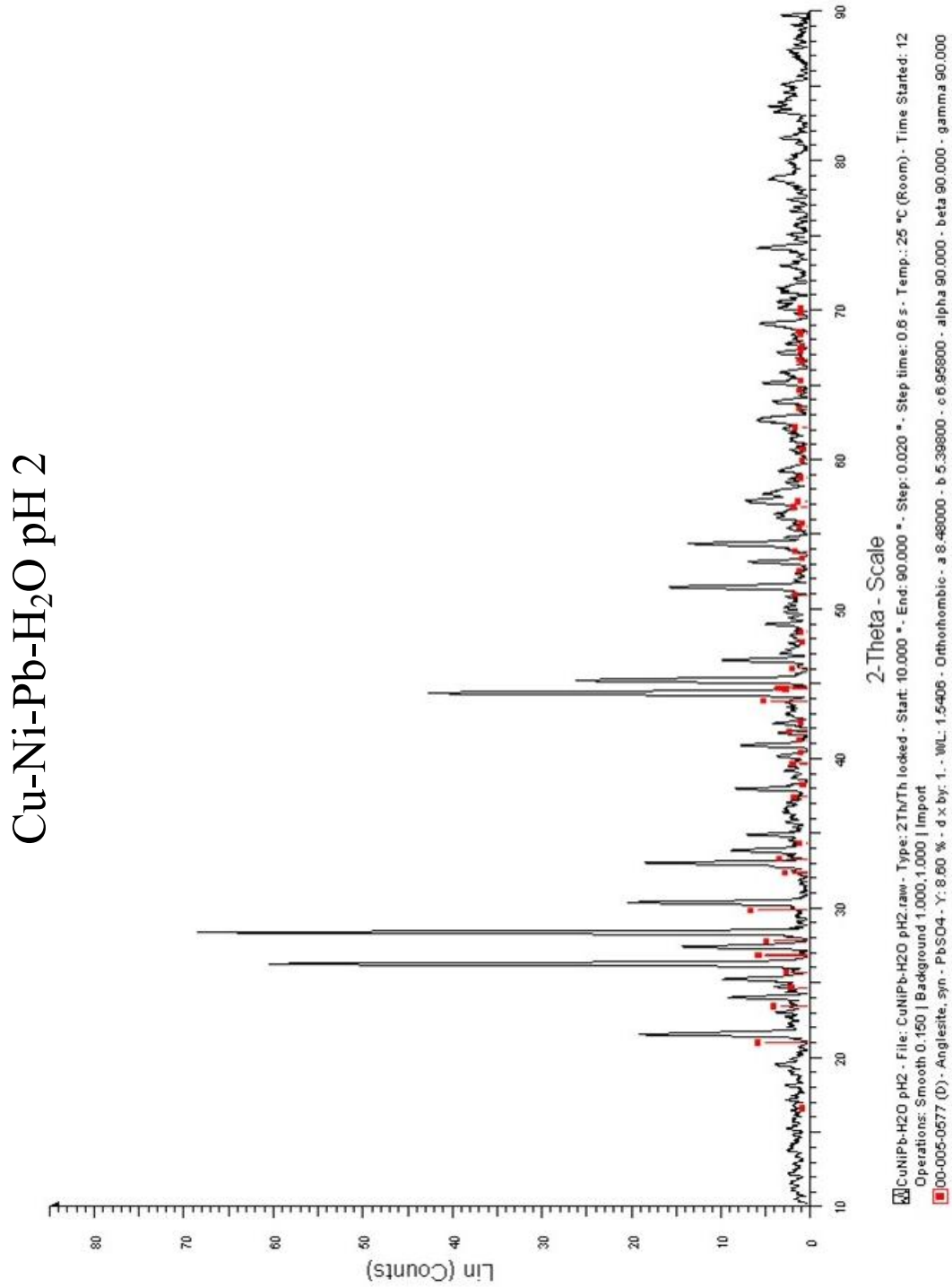
Experimento de medición de solo el sistema Agua- Modificadores de pH HCl y NH<sub>3</sub>OH (sin sal)

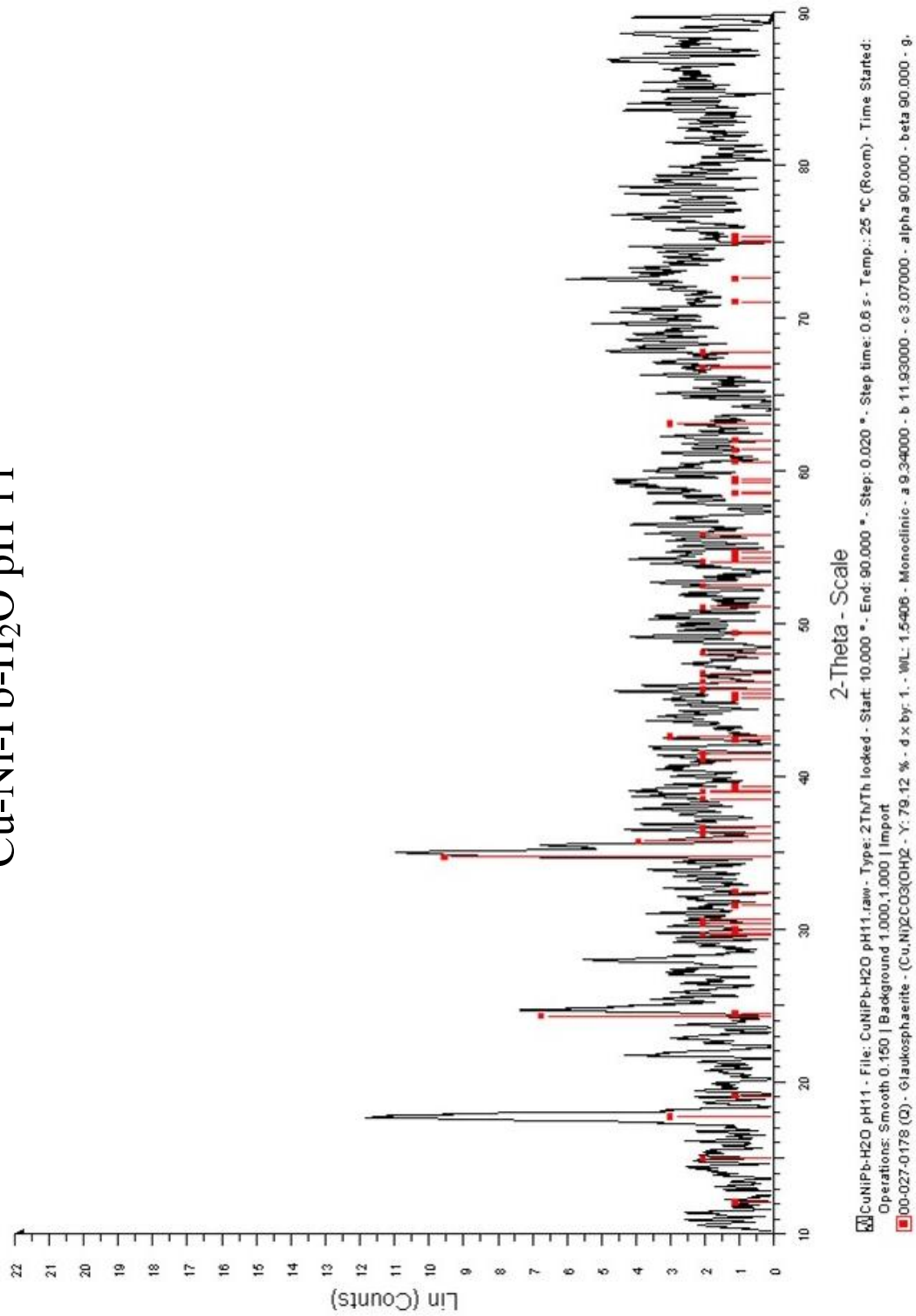
pH	ORP (Volts)	Conductancia (m siemens)	ORP (RmV)
6.45	0.4203	0.245	420.3
6.25	0.4314	0.273	431.4
6.01	0.4341	0.29	434.1
5.47	0.438	0.315	438
5.04	0.4378	0.364	437.8
5.53	0.4425	0.534	442.5
4.04	0.4495	1.029	449.5
4	0.4495	1.082	449.5
4.26	0.4474	0.939	447.4
4.49	0.4467	0.828	446.7
5.24	0.443	0.676	443
5.65	0.44	0.671	440
6	0.4355	0.682	435.5
6.56	0.427	0.723	427
7	0.4186	0.759	418.6
7.57	0.3967	0.775	396.7
8.04	0.3816	0.786	381.6
8.54	0.363	0.804	363
9.04	0.3461	0.845	346.1
9.25	0.341	0.88	341
9.54	0.3341	0.959	334.1
9.72	0.3302	1.062	330.2
9.84	0.328	1.154	328
10.05	0.3227	1.351	322.7
10.27	0.3169	1.584	316.9
10.5	0.3018	2.14	301.8
10.7	0.2816	3.09	281.6

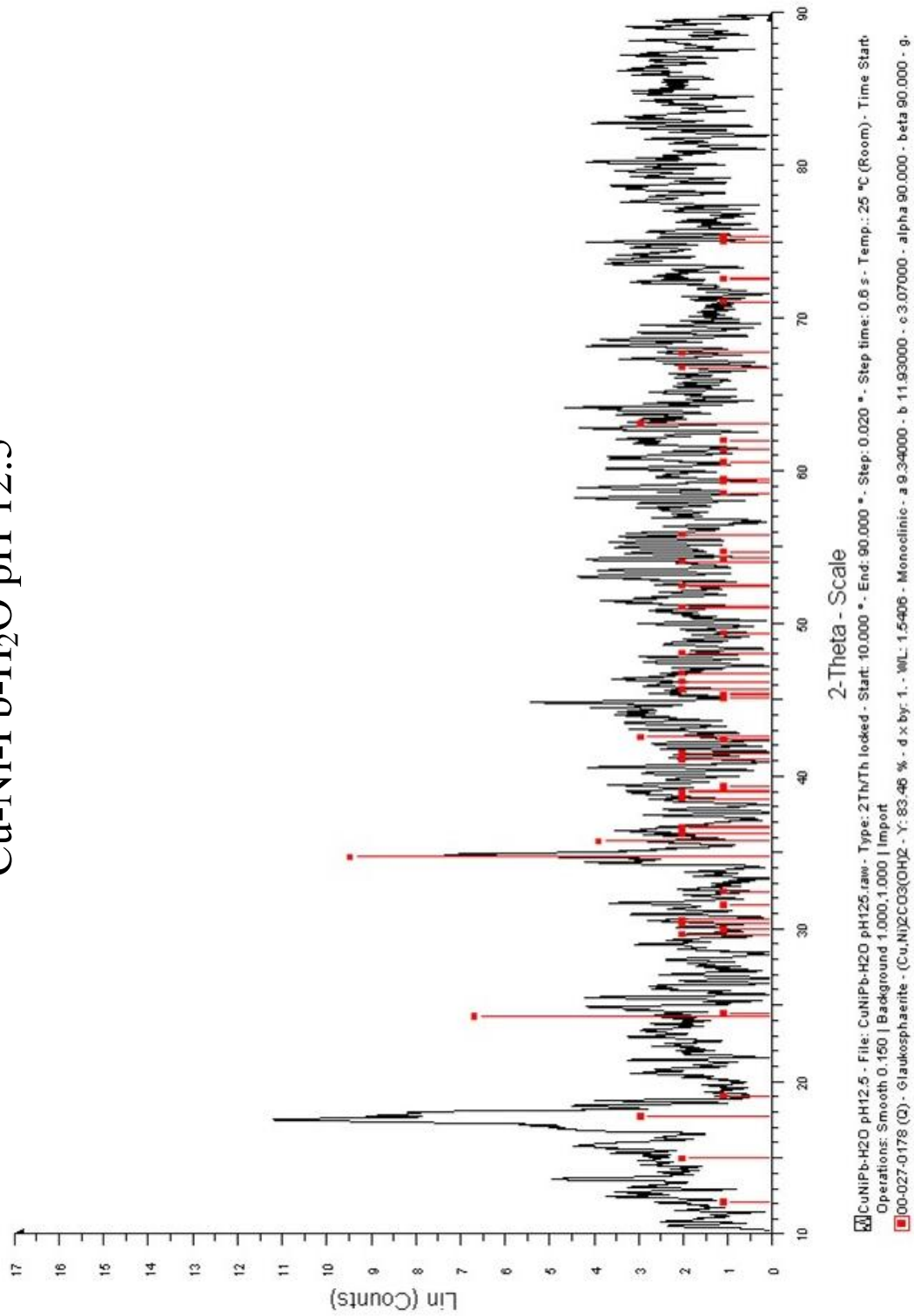
Mediciones de pH, Potencial electroquímico ORP, Conductancia y Conductividad, en celda de conductividad, Sistema H<sub>2</sub>O-Modificadores de pH H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH (sin sal o metal).

pH	ORP (Volts)	Conductancia (m siemens)	Conductividad Hanna (μS)	Conductividad Horiba (mS/cm)	ORP (RmV)
6.45	0.4237	0.1929	8.9	0.1115	423.7
5.7	0.4237	0.272	12.7	0.1435	423.7
5.01	0.4409	0.348	15.3	0.1795	440.9
4.67	0.443	0.462	20.8	0.232	443
4.45	0.4451	0.567	26	0.289	445.1
4.26	0.4428	0.735	31.8	0.36	442.8
4.05	0.4428	1.013	48.1	0.542	442.8
3.98	0.4472	1.142	53.4	0.577	447.2
4.22	0.4414	0.977	47.7	0.478	441.4
4.62	0.4442	0.77	38.9	0.396	444.2
5.09	0.4437	0.7	35.6	0.396	443.7
5.56	0.4419	0.689	35.3	0.364	441.9
6.02	0.4367	0.716	36.5	0.36	436.7
6.49	0.4294	0.767	39.1	0.399	429.4
7.02	0.4165	0.831	42.2	0.432	416.5
7.61	0.3997	0.885	44.8	0.461	399.7
8.34	0.3757	0.912	46.1	0.475	375.7
8.57	0.3691	0.926	46.6	0.481	369.1
8.92	0.3541	0.953	47.9	0.493	354.1
9.06	0.3488	0.976	49	0.507	348.8
9.47	0.331	1.045	52.5	0.543	331
9.62	0.3175	1.107	55.4	0.571	317.5
10	0.299	1.348	67.4	0.7	299
10.22	0.2885	1.599	80	0.858	288.5
10.48	0.2859	2.19	109.5	1.172	285.9
10.72	0.2667	2.97	150.4	1.606	266.7
11.01	0.2532	4.83	238	2.76	253.2

## Anexo Q

Difractogramas de rayos X para el sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O.Figura Q. 1. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 2.

Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O pH 11Figura Q. 2. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 11.

Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O pH 12.5Figura Q. 3. Difracción de Rayos X de la muestra del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 12.5.

Anexo **R**

Difractogramas de rayos X de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O.

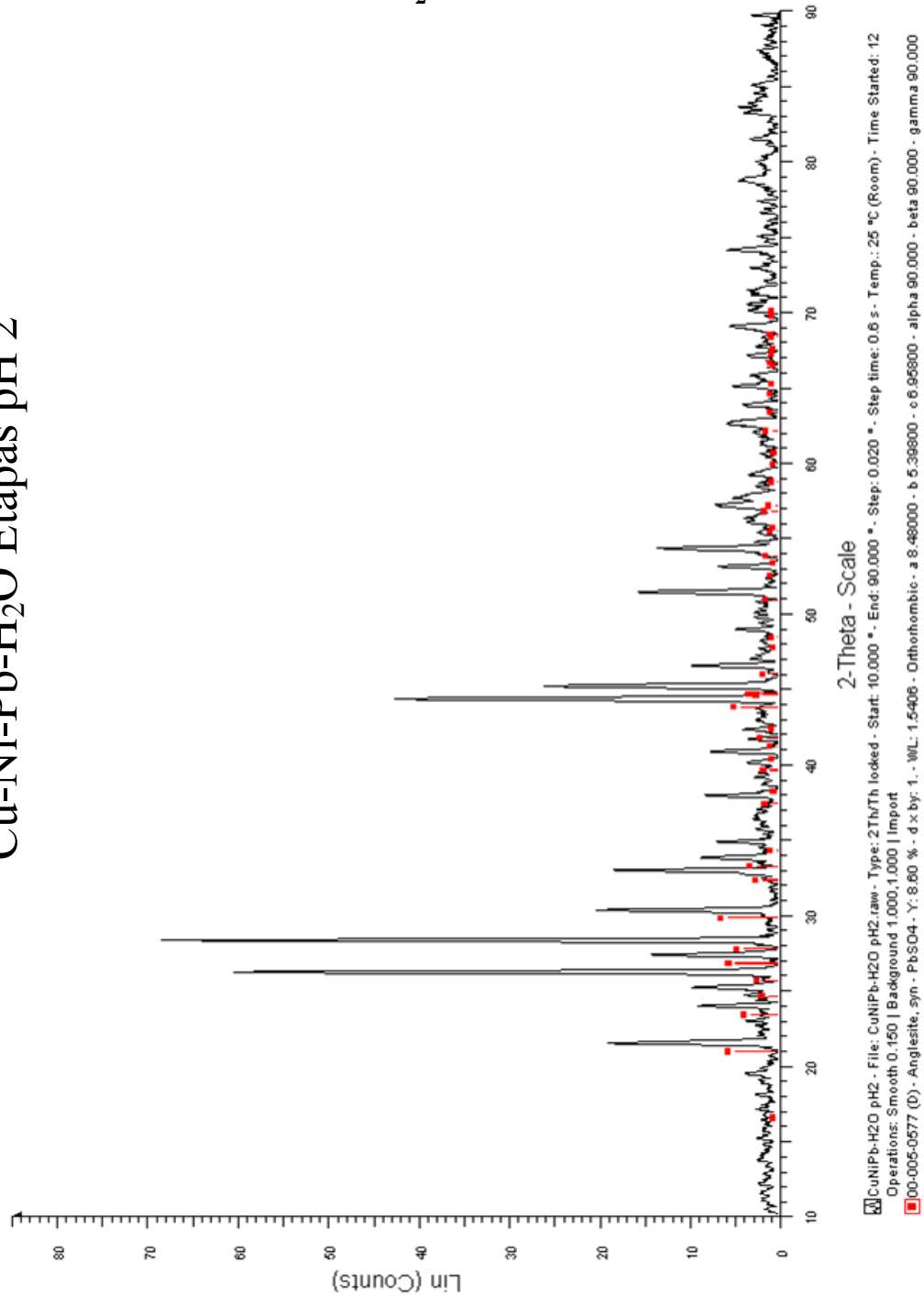
Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O Etapas pH 2

Figura R. 1. Difracción de Rayos X de de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 2.



## Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O Etapas pH 7.5



Figura R. 2. Difracción de Rayos X de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 7.5.

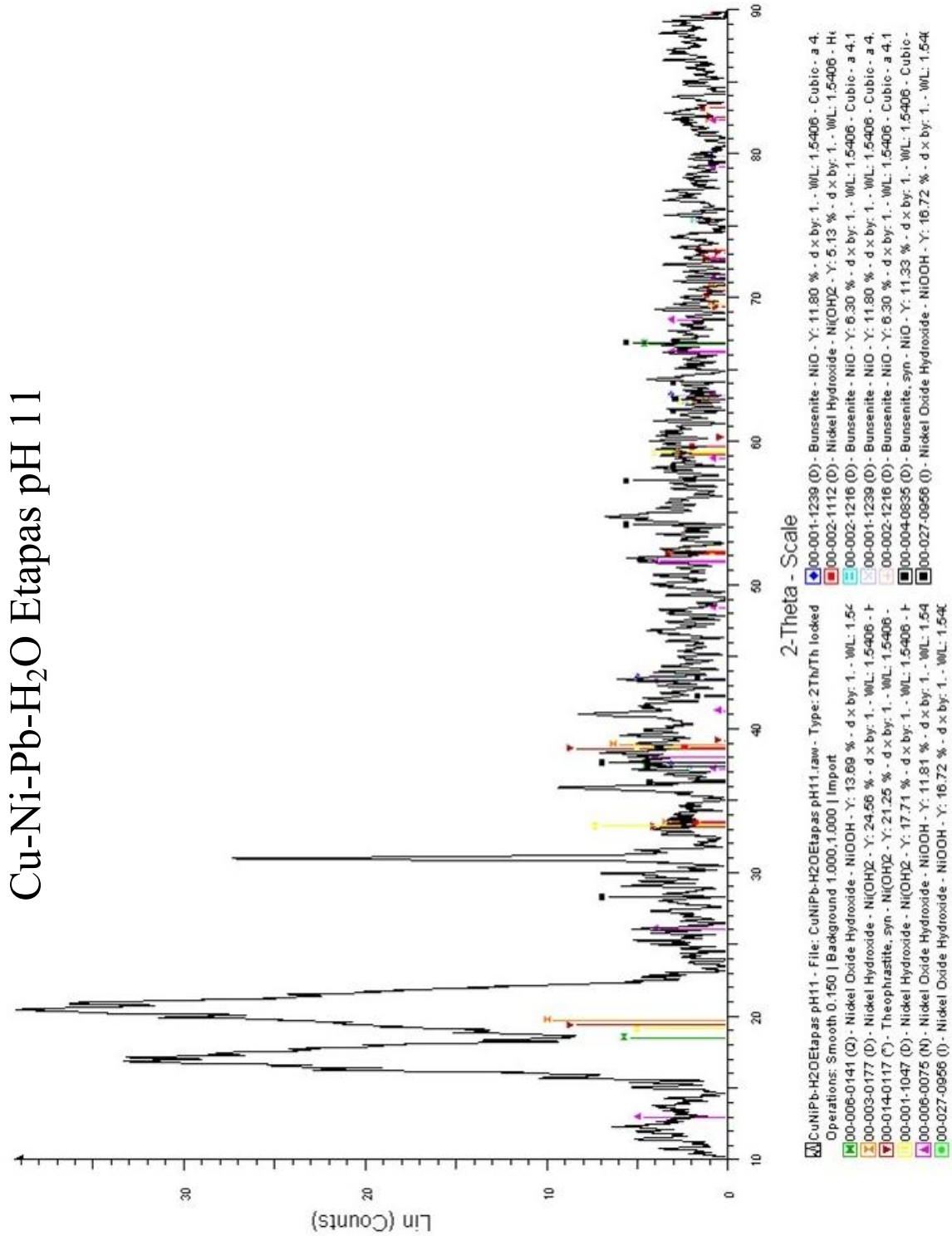


Figura R. 3. Difracción de Rayos X de las especies extraídas selectivamente del sistema simultáneo de Cu-Ni-Pb-H<sub>2</sub>O a pH 11.