

DESENVOLUPAMENT D'UN SISTEMA EXPERT PER A L'ESTUDI DE L'ESPECIACIÓ QUÍMICA

per

MONTSERRAT FILELLA I MONER I ENRIC CASASSAS I SIMÓ

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona
i Secció de Química de la SCCFQM

SUMMARY

Speciation is now accepted as meaning the different physico-chemical forms of an element that make up its total concentration in a particular environment. One way of determining speciation is to perform equilibrium calculations. Many programs exist that do such calculations, each with their own databases and most with rather restricted applications. The aim of the project is to develop a Joint Expert Speciation System (JESS), a general equilibrium calculation and database package that will include an «expert» facility which will guide the user at all times.

RESUM

És generalment acceptat que l'especiació química consisteix en la determinació de les diferents formes físico-químiques d'un element, el conjunt de les quals ens dona la concentració total d'aquest en un sistema particular. L'especiació química pot ésser estudiada mitjançant càlculs basats en els equilibris existents en el sistema. Han estat elaborats molts programes, amb llurs pròpies bases de dades, capaços de dur a terme aquests càlculs, encara que, en general, són d'aplicació més aviat restringida. La finalitat del present projecte és la de desenvolupar un sistema expert per a l'estudi de l'especiació química (Joint Expert Speciation System, JESS), és a dir, un conjunt de programes de càlcul que inclourà una base de dades i un ajut «expert» que ha de guiar sempre l'usuari.

Introducció

Els estudis d'especiació química tenen per objecte la determinació de les diferents espècies físico-químiques formades per un element, el conjunt de les quals ens dona la concentració total d'aquest en un sistema particular.^{1, 2}

La determinació de la concentració total d'un element present en un sistema

1. FLORENCE, T. M., *Talanta*, 29 (1982), 345.
2. FLORENCE, T. M. i BATLEY, G. E., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 9 (1980), 219.

aquàtic natural o biològic no forneix cap informació sobre la seva biodisponibilitat, sobre la seva interacció amb sediments i partícules suspeses o sobre el seu transport en rius i estuaris. És acceptat generalment que les diferents espècies formades per un element poden ésser de biodisponibilitats diferents, presentar diferents models de distribució als òrgans dels éssers vivents i, en conseqüència, ésser de toxicitats diferents. Per tant, el coneixement de l'especiació és de cabdal importància quan hom estudia el comportament dels ions metàl·lics en sistemes naturals i dóna informació no solament en relació amb el paper de les espècies químiques particulars que formen sinó també sobre llur transport entre diferents sistemes.

Les modificacions en l'especiació dels elements poden fer canviar totalment llur biodisponibilitat i toxicitat. Els metalls sovint són presents als aliments en formes que els fan no assimilables per a molts organismes: per exemple, el ferro present en forma de sals inorgàniques o complexos orgànics simples és poc assimilable per l'home, el qual el pren fonamentalment de l'existent en forma hèmica a la carn. Els compostos alquílics de mercuri i de plom són especialment perillosos perquè són liposolubles i, així, els derivats de plom continguts als aerosols emesos pels automòbils poden entrar als pulmons i ésser absorbits directament en el corrent sanguini. Els estudis sobre la toxicitat dels metalls per als peixos han permès de comprovar que l'ió metàl·lic lliure (hidratat) és la forma més tòxica per a la vida aquàtica, mentre que el metall complexat o associat amb partícules col·loïdals ho és molt menys.

Els treballs sobre especiació química han pres especial relleu en el camp de l'estudi dels sistemes aquosos naturals de cara a poder avaluar els efectes causats per la pol·lució d'origen humà, bé sigui directa per abocament de metalls en forma tòxica (productes de lixiviacions de mines de coure, per exemple) o bé indirecta per transformacions químiques subsegüents (com la conversió de metalls en forma inactiva, com l'hidròxid d'alumini polimeritzat, en espècies tòxiques, com l' $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, provocada per la disminució del pH d'una aigua). Recentment, alguns d'aquests estudis han estat orientats cap a la valoració dels problemes derivats dels abocaments de residus nuclears.

El coneixement de l'especiació ha resultat d'una gran importància en medicina, especialment en el camp de les deficiències i dels excessos de metalls. L'administració d'agents quelants externs pot ésser emprada per a corregir les concentracions excessives d'ions metàl·lics, ja que aquests agents en faciliten l'excreció. En alguns casos, per contra, els agents quelants tenen valor terapèutic en el tractament de situacions de deficiència perquè són capaços d'augmentar la biodisponibilitat del metall en qüestió. L'efecte d'aquests agents quelants depèn del tipus d'especiació i, així, lligands que formen amb els ions metàl·lics complexos carregats faciliten l'excreció urinària del metall, mentre que les espècies no carregades seran més probablement excretades en la bilis o redistribuïdes en els teixits.

Tant des del punt de vista econòmic com del de la seguretat, és molt aconsellable de disposar d'informació sobre l'especiació en els processos industrials, que pot permetre, per exemple, de controlar la presència d'impureses en els productes obtinguts o posar a punt mètodes eficients de recuperació de subproductes en els residus. En l'àrea del tractament d'aigües, el coneixement de les formes químiques dels metalls dissolts és important per a l'eficiència de l'operació de tractament ja que aquesta variarà segons que els metalls hi siguin en forma iònica, complexada, col·loïdal o en forma de partícules en suspensió.

Tècniques analítiques

El desenvolupament de tècniques analítiques que permetin la mesura fiable de la concentració de les diverses formes químiques d'un metall en una mostra és un dels reptes més importants a què es veu enfrontada la química analítica. Òbviament el problema és difícil ja que, en molts casos, àdhuc les concentracions totals són extraordinàriament baixes. La sensibilitat analítica requerida és molt elevada, i tot el procediment analític ha d'ésser dissenyat per tal d'evitar la impurificació de les mostres i les pèrdues de metall per adsorció d'aquest en les parets dels recipients emprats.

Cal tenir en compte que, d'acord amb els requeriments energètics, les reaccions que ocorren a la natura estan sovint en un estat estacionari que s'aproxima a les condicions d'equilibri, i que qualsevol procediment químic aplicat a la mostra pot pertorbar els equilibris i, en conseqüència, alterar-ne l'especiació. Mètodes analítics o de separació, com la voltamperometria de redissolució anòdica, la ultrafiltració o la diàlisi, causaran la dissociació de metalls dels complexos metàl·lics o de partícules col·loïdals com a conseqüència del potencial elèctric a través de la interfície elèctrode-solució (voltamperometria de redissolució anòdica)³ o del gradient de concentració en la interfície membrana-solució (ultrafiltració, diàlisi).⁴ Fins i tot la filtració inicial de les mostres pot alterar els equilibris a causa de la modificació de les concentracions de l'oxigen i del diòxid de carboni dissolts i de l'eliminació d'adsorbents en forma de partícules.¹ Hi ha autors que mantenen que algunes d'aquestes pertorbacions poden ésser minimitzades si hom utilitza procediments de separació ràpids.^{1, 2}

Molt poques tècniques analítiques són específiques per a una espècie química donada, és a dir, molt poques responen a una única forma química d'un element en solució. Potser el millor exemple d'una tècnica específica per a una espècie sigui la potenciometria amb elèctrode indicador ió-selectiu (ISE), ja que aquest elèctrode respon només a l'activitat de l'ió metàl·lic lliure. Malaurada-

3. DAVISON, W., J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 87 (1978), 395.

4. GUY, R. D. i CHAKRABARTY, C. L., *Proc. Int. Heavy Metals Environ.*, vol. 1, ed. per I. T. Hutchinson, Ontario, University of Toronto (1975), 275.

ment, en aigües naturals les concentracions de molts ions metàl·lics són massa baixes per a ésser determinades amb ISE i aquest només pot ésser emprat eventualment en estudis de toxicitat elevada quan la concentració del metall és prou alta. Cal esmentar, també, que aquesta és, probablement, l'única tècnica que no afecta els equilibris existents en solució.

Moltes tècniques altament sensibles, com l'espectrometria d'absorció atòmica, l'espectrometria de masses de guspira i l'anàlisi per activació de neutrons, no poden ésser utilitzades directament en estudis d'especiació perquè són tècniques d'anàlisi elemental, en principi insensibles a les formes químiques concretes dels elements. L'espectrometria d'absorció atòmica ha estat emprada com a detector quan la separació de les espècies es fa cromatogràficament.

La voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) és la tècnica emprada més usualment per a l'estudi de l'especiació de metalls pesants en aigües.⁵⁻¹¹ Té una sensibilitat elevada per als metalls tòxics més corrents: coure, plom, cadmi i zinc, però no pot ésser aplicada a tots els metalls. És l'única tècnica altament sensible que permet de distingir directament entre espècies metàl·liques «làbils» (l'ió metàl·lic lliure i els complexos metàl·lics que es dissocien en la capa de difusió per a alliberar l'ió metàl·lic) i «l·ligades» (metall combinat en complexos relativament inerts).^{2, 12} Hom ha recomanat de tenir molta cura en la interpretació de les mesures d'ASV de metall làbil perquè els resultats poden ésser afectats dràsticament per la matèria orgànica natural.¹³

Les principals tècniques de separació emprades han estat: el bescanvi iònic, amb resines aniòniques i catiòniques convencionals o bé amb la resina Chelex-100, la ultrafiltració i la diàlisi.¹⁴

Els problemes associats amb el desenvolupament d'un esquema analític que permeti de mesurar totes les espècies químiques presents en una mostra semblen insolubles amb les tècniques de les quals hom disposa fins al moment actual. A hores d'ara només és possible d'aspirar a classificar cada metall en classes operacionals basades en el comportament termodinàmic o cinètic de les dife-

5. NÜRNBERG, H. W., VALENTA, P., MART, L., RASPOR, B. i SIPOS, L., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 282 (1976), 357.

6. DAVISON, W. i WHITFIELD, M., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 75 (1977), 763.

7. NÜRNBERG, H. W., *Electrochim. Acta*, 22 (1977), 935.

8. NÜRNBERG, H. W., *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982), 853.

9. NÜRNBERG, H. W., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 316 (1983), 557.

10. NÜRNBERG, H. W., *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*, ed. per G. G. Leppard, Nova York, Plenum Publ. Corp. (1983), 211.

11. VALENTA, P., *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*, ed. per G. G. Leppard, Nova York, Plenum Publ. Corp. (1983), 49.

12. FLORENCE, T. M. i BATLEY, G. E., *Talanta*, 24 (1977), 151.

13. FLORENCE, T. M. i BATLEY, G. E., *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1962.

14. BENĚS, P. i MAJER, V., *Trace chemistry of aqueous solutions*, Amsterdam, Elsevier (1980).

rents formes físico-químiques del metall a la mostra. Com ja hem vist, les operacions relacionades amb mesures o separacions alteren els equilibris existents i, per tant, totes les conclusions a les quals hom arriba seran sempre dependents del mètode. Així i tot, la possibilitat de classificar els metalls ha representat una contribució important a l'estudi de la química de les aigües naturals, de la toxicitat dels metalls i de llur transport.

Construcció de models químics amb ordinador

Una aproximació totalment diferent a l'estudi de l'especiació química la constitueix la construcció de models químics amb ordinador, la qual requereix normalment el coneixement de les concentracions totals dels ions metàl·lics i dels lligands presents i el de les constants d'estabilitat de les espècies que poden formar-se per tal de calcular les concentracions de cadascuna d'aquestes. La interpretació dels equilibris químics en sistemes aquosos requereix la utilització d'ordinadors, particularment en casos d'equilibris multicomponent i multifase com els sistemes naturals.

Una primera aproximació molt utilitzada pels especialistes en la química en solució i pels geoquímics és el càlcul de la distribució de les espècies i de llurs activitats sota la hipòtesi que existeix l'equilibri en tota la fase aquosa. La distribució així obtinguda pot ésser utilitzada en diverses àrees de la química analítica i aplicada, per exemple, per a comprovar hipòtesis de solubilitat, per a examinar la disponibilitat d'ions lliures o complexats, etc. Pot constituir també la base de càlculs més complexos sobre solucions de composició canviant per reacció amb altres solucions, amb gasos i amb sòlids. Càlculs d'aquest tipus són especialment útils en la resolució de problemes en camps com l'enginyeria química i ambiental, la geoquímica, la bioinorgànica o l'ecologia aquàtica.¹⁵

Hom defineix un model químic aquós com una construcció teòrica que permet de predir les propietats termodinàmiques de les solucions d'electròlits en estudi.¹⁶ Hi ha diverses maneres de construir un model químic aquós, per exemple a partir de la teoria de l'associació iònica de Bjerrum,¹⁷ de la de Fuoss¹⁸ o de la teoria dels electròlits mixts de Reilly *et al.*¹⁹ Cal escollir el model sobre

15. JENNE, E. A., *Chemical modeling in aqueous systems*, ed. per E. A. Jenne, ACS Symposium Series, 93, Washington D.C., American Chemical Society (1979), 1.

16. NORDSTROM, D. K., PLUMMER, L. N., WIGLEY, T.M.L., WOLERY, T. J., BALL, J. W., JENNE, E. A., BASSET, R. L., CRERAR, D. A., FLORENCE, T. M., FRITZ, B., HOFFMAN, M., HOLDREN, G. R. Jr., LAFON, G. M., MATTIGOD, S. V., McDUFF, R. E., MOREL, F., REDDY, M. M., SPOSITO, G. i THRAILKILL, J., *Chemical modeling in aqueous systems*, ed. per E. A. Jenne, ACS Symposium Series, 93, Washington D.C., American Chemical Society (1979), 857.

17. BJERRUM, N., Kgl. Danske Vidensk Selsk. Skrifter, Math-fys. Medd., 7 (1926), 1.

18. FUOSS, R. M., Chem. Rev., 17 (1935), 27.

19. REILLY, P. J., WOOD, R. H. i ROBINSON, R. A., J. Phys. Chem., 75 (1971), 1305.

la base del problema a resoldre i cada model comportarà el seu propi conjunt d'hipòtesis i de restriccions. Quasi tots els models calculats amb ordinador es basen en la teoria de l'associació iònica, i, en aquest marc, el problema de la distribució de les espècies pot ésser formulat de dues maneres diferents, bé que relacionades termodinàmicament: l'aproximació de l'energia lliure de Gibbs i l'aproximació de la constant d'equilibri, que és la més usualment emprada. Ambdues aproximacions estan subjectes a les condicions dels balanços de matèria i de l'equilibri químic.

L'aproximació de l'energia lliure de Gibbs consisteix simplement en una transformació de variables a partir de la relació termodinàmica:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K = 0$$

La funció total de l'energia lliure de Gibbs és minimitzada per a un conjunt donat d'espècies, i llur nombre de mols és sotmès a les limitacions del balanç de matèria.

En l'aproximació de la constant d'equilibri hom pot escriure, per a cada component, una equació de balanç de matèria:

$$T_i = [X_i] + \sum_{j=1}^{NJ} r_{ji} [C_j]$$

on T_i : concentració total del component i ; $[X_i]$: concentració lliure del component i ; $[C_j]$: concentració del complex j ; r_{ji} : coeficient estequiomètric del component i al complex j , i NJ : nombre de complexos.

La substitució en aquestes equacions de les expressions derivades de l'aplicació de la Llei d'Acció de Massa:

$$[C_j] = \beta_j \sum_{n=1}^{NC} [X_n]^{r_{jn}}$$

on β_j : constant de formació global del complex j , i NC : nombre de components que apareixen als complexos, permet d'obtenir un conjunt d'equacions no lineals:

$$T_i = [X_i] + \sum_{j=1}^{NJ} r_{ji} \beta_j \sum_{n=1}^{NC} [X_n]^{r_{jn}}$$

la resolució de les quals requereix el coneixement de les constants de formació, β_j .

A la Taula 1 són recollits alguns dels mètodes més comunament emprats per a l'obtenció de constants de formació, per bé que molts d'ells tenen una aplicació molt restringida. Els que apareixen en *cursiva* són els més estesos, i la po-

tenciometria és el mètode emprat més correntment i potencialment el millor.²¹ El mètode potenciomètric es basa en el mesurament directe i acurat de la concentració d'una o més espècies presents a l'equilibri.

Taula 1

ALGUNS MÈTODES EMPRATS PER A MESURAR CONSTANTS D'ESTABILITAT²⁰

	Totes les espècies MpLqHr en solució homogènia	Com a mínim una espècie MpLqHr distribuïda entre dues fases
Les mesures experimentals es poden relacionar directament amb la concentració d'espècies individuals	Anàlisi clàssica <i>Potenciometria</i> Polarografia Amperometria	<i>Extracció</i> Solubilitat Pressió de vapor
Les mesures experimentals es relacionen, generalment, amb la concentració de més d'una espècie	<i>Espectrofotometria</i> Cinètica	<i>Bescanvi iònic</i>
Les mesures experimentals depenen sempre de la concentració de dues o més espècies	Propietats col·ligatives Conductimetria	

Per tal de determinar constants de formació a partir de dades potenciomètriques han estat desenvolupats una gran quantitat de programes de càlcul per ordinador. A la Taula 2 hi ha recollits alguns dels més emprats, amb la indicació de la funció objectiva (suma dels quadrats dels residuals que cal minimitzar) emprada en cada cas i del mètode d'optimització utilitzat.

En qualsevulla de les dues aproximacions, la de l'energia lliure de Gibbs i la de la constant d'equilibri, el problema pot ésser plantejat numèricament com la resolució d'un sistema d'equacions no lineals, i depèn de l'elecció de l'enfocament termodinàmic el tipus de tècniques numèriques utilitzades. A la Taula 3 hi ha un recull dels principals programes existents juntament amb llur referència bibliogràfica i algunes de llurs característiques principals.

A l'hora d'interpretar els resultats obtinguts, sempre cal recordar que cap model no pot ésser millor que les hipòtesis sobre les quals és basat i que els paràmetres dels quals depèn. Les principals limitacions a què estan subjectes els models en general són:

20. ROSSOTTI, H. S., *Talanta*, 21 (1974), 809.

21. ROSSOTTI, H. S., *Chemical applications of potentiometry*, Londres, Van Nostrand (1969).

— Manca de dades termodinàmiques. Les distribucions resultants depenen críticament de les espècies incloses en els càlculs, i és, per tant, molt important d'incloure totes les espècies possibles. Quan hom no disposa dels valors de les constants de formació d'espècies que considera probables, és aconsellable d'assajar si es produeix la formació d'aquestes espècies a partir de valors aproximats de llurs constants i, en cas afirmatiu, d'analitzar críticament els valors emprats o de determinar-los experimentalment.

— Fiabilitat de les dades termodinàmiques emprades. És ben conegut el fet que els valors de les constants de formació o dels productes de solubilitat reportats a la bibliografia poden presentar discrepàncies de fins a tres ordres de magnitud, segons els autors. Possiblement aquesta sigui la principal font d'error en la construcció de models.

— Inconsistència i manca d'adequació de les equacions dels coeficients d'activitat. Els coeficients d'activitat d'espècies amb càrrega iònica poden ésser obtinguts amb diverses equacions semiempíriques de validesa discutible. Hi ha molt poca informació sobre l'activitat dels parells iònics neutres i, com que aquestes són les espècies dominants en els sistemes naturals, llurs coeficients d'activitat són una font important d'incertesa.

— Inseguretat de la hipòtesi realitzada sobre l'estat d'oxidació-reducció del sistema. La distribució de les espècies redox depèn de quin sigui el potencial que hom suposa que domina l'equilibri químic. Actualment hi ha un desacord total sobre la significació i la utilitat de les determinacions fetes amb elèctrodes de platí. A més, sovint no pot ésser obtingut un equilibri redox homogeni en sistemes reals i els equilibris redox imposats poden no representar una distribució real de les espècies.

— Fiabilitat de les concentracions totals dels components.

— Fiabilitat de les determinacions de pH.

— Necessitat de dur a terme correccions en els valors de les constants degudes a diferències entre la temperatura a la qual foren determinades i la temperatura del sistema en estudi.

— La dependència amb el temps dels processos biològics, hidrològics i químics és una variable poc reconeguda però sovint molt important i no considerada.

La construcció de models químics per a l'estudi de l'especiació química ha estat objecte de fortes crítiques per part d'alguns investigadors acostumats a la utilització d'enfocaments clàssics totalment experimentals. Tot i l'acceptació de la gran potencialitat que els models contenen, l'actitud d'aquests investigadors ha estat de desconfiança i escepticisme cap als resultats obtinguts. Cal buscar-ne les causes, d'una banda, en el desconeixement i, de l'altra, en la utilització

indiscriminada d'aquests programes per part d'alguns científics, la qual ha donat com a resultat la publicació d'una gran quantitat de dades de validesa dubtosa. Ja l'any 1979, Jenne¹⁵ posà de manifest que l'objectiu prioritari en el camp de la construcció de models químics era millorar i expandir els models existents i no generar-ne de nous de tipus i estructura similars, per tal de minimitzar així la duplicació dels programes de càlcul existents. L'experiència adquirida demostra que els programes, i per tant els models, només són aprofitats realment quan són utilitzats repetidament per investigadors experimentats. En aquest sentit, el desenvolupament d'un sistema expert per a l'estudi de l'especiació química pot contribuir a una utilització més assenyada dels programes i a una interpretació més racional dels models.

Els sistemes experts

Fa dos decennis es produí un desplaçament dels objectius de la investigació en el camp de la intel·ligència artificial. Aquest canvi suposà apartar-se de la recerca de lleis àmplies i generals del pensament per tal de valorar més el saber específic i la seva utilització, i comportà, com a conseqüència, l'aparició dels anomenats *sistemes experts* o sistemes basats en el saber.

Hom pot definir un sistema expert com un sistema informàtic que conté coneixements organitzats sobre alguna àrea del saber i que és dotat de la capacitat d'actuar a nivell d'especialista.^{65, 66}

Els elements essencials en un sistema expert són els que mostrem a la figura 1. D'entre ells cal destacar la base de coneixements i el motor d'inferències.

La *base de coneixements* és on s'apleguen els coneixements específics d'un domini d'aplicació, ja siguin coneixements directament fornits pels experts o acumulats pel mateix sistema a partir de la seva «experiència». Aquesta base comprèn:

- coneixements asseveratius o «fets», els quals descriuen situacions considerades com a establertes (fets comprovats) i situacions per establir (fets hipotètics),
- coneixements operatius o «regles» que representen el *know-how* en el domini: indiquen quines conseqüències cal extreure o quines accions cal dur a terme a partir d'una situació establerta o per establir.

El *motor d'inferències* és el programa que posa en marxa mecanismes generals de combinació dels coneixements asseveratius amb els coneixements ope-

65. MICHIE, D. (Ed.), *Expert systems in the microelectronic age*, Edimburg, University Press (1979).

66. FARRENY, H., *Les systèmes-experts: principes et exemples*. Tolosa, CEPADUES-Editions (1985).

ratus. Davant una situació determinada, detecta els coneixements rellevants, els utilitza, els encadena i construeix el pla de resolució.

Els requisits que ha de satisfer un sistema expert per a poder ésser considerat com a tal, ultra el de disposar d'una base de coneixements construïda a partir d'experts en el domini d'aplicació del sistema i d'un mecanisme de raonament independent de la base de coneixements, són:

- posseir la capacitat d'explicar les seves decisions,
- estar estructurat d'una manera que sigui fàcil d'ampliar els seus coneixements,
- poder ésser utilitzat per especialistes i per no especialistes.

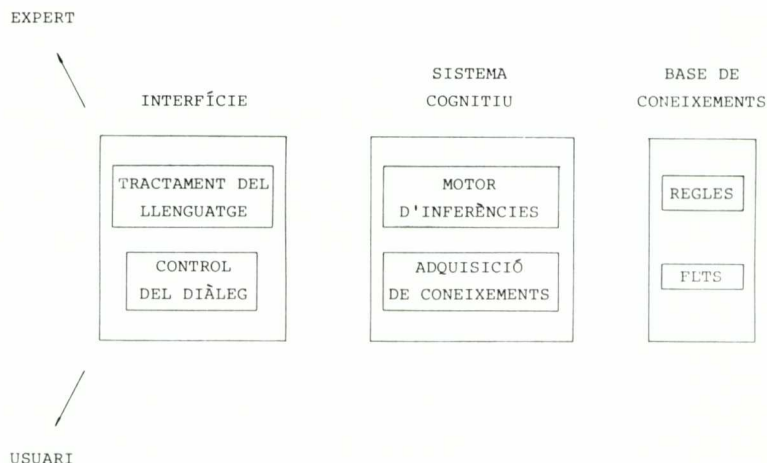


Fig. 1. - Elements essencials d'un sistema expert.

Alguns dels sistemes experts desenvolupats fins al moment actual són recollits a la Taula 4. En química, un sistema expert que ha tingut molt d'èxit, DENDRAL, pot inferir estructures a partir de dades d'espectres de masses i de RMN. Ha tingut una influència capital en el desplaçament cap al càlcul basat en el coneixement el fet d'haver estat demostrat que, a partir d'instruments de baixa resolució i d'un raonament basat en el coneixement, s'igualen els resultats obtinguts amb instruments d'alta resolució, molt més cars.

JESS (Joint Expert Speciation System)

L'ànim que impulsa el desenvolupament d'un sistema expert per a l'estudi de l'especiació química, JESS (Joint Expert Speciation System), és el de produir

un paquet de software d'utilització fàcil en qualsevol ordinador que permeti al químic de realitzar i interpretar càlculs d'especiació química d'una manera ràpida i eficient sense exigir-li una gran experiència en l'estudi de la química en solució o en la utilització d'ordinadors.

Una de les principals característiques que hom pretén que tingui JESS és la d'ésser transportable, és a dir, de poder ésser transferit d'un ordinador a un altre sense haver de fer sinó uns canvis mínims. Malgrat que existeixen llenguatges de programació estàndards, la gran diversitat d'arquitectures d'ordinadors que hom troba al mercat fa que allò que és estàndard quedi reduït a les possibilitats dels menys sofisticats. JESS tractarà que les facilitats de l'usuari siguin les màximes possibles tot intentant que el nombre d'ordinadors utilitzables sigui, així mateix, com més gran millor. A tal efecte, continuarà algunes facilitats no estàndards ben definides i documentades que acostumen a estar incorporades com a extensions en els ordinadors més al dia.

Per tal que JESS sigui una eina útil per a tots els químics, hom procurarà que la interfície amb l'usuari sigui com més uniforme millor, independentment de l'ordinador emprat. D'aquí la necessitat de produir un software d'edició i de base de dades propi.

En l'actualitat hom treballa perquè aquest sistema expert, en el seu estadi més avançat, disposi de:

— *Un editor.*

El desenvolupament d'una facilitat d'edició línia a línia (JED) està pràcticament completat. Aquest editor disposa d'un conjunt de comandes que proporcionen una varietat flexible i senzilla d'operacions. JED suposa que tots els caràcters introduïts des d'un terminal pertanyen al conjunt de caràcters propis del sistema, la qual cosa permet que l'editor pugui treballar a través d'enllaços de comunicació que poden introduir caràcters de control en el diàleg electrònic.

— *Una base de dades.*

És palesa la necessitat de disposar d'una àmplia base de dades tant de paràmetres termodinàmics necessaris en estudis d'especiació química (constants de formació, productes de solubilitat, etc.), com de referències bibliogràfiques. La base de dades ha d'ésser construïda de manera que sigui fàcilment accessible a través de la xarxa per a qualsevol usuari del sistema expert.

— *Predicció de valors de constants no mesurades experimentalment.*

Sovint cal estimar valors per a aquelles constants de formació requerides per a la construcció rigorosa d'un model i que no han estat mesurades en les condicions apropiades. Existeixen diferents mètodes per a l'estimació dels valors de constants de formació:

- Interpolació numèrica i extrapolació. És el mètode més usualment emprat.
- Relacions entre la basicitat del lligand i l'estabilitat del complex. És ben conegut que per a sèries de lligands estructuralment similars existeix una relació entre les constants de protonació i les constants d'estabilitat metall : lligand.
- Analogies químiques. Utilització de la regla d'Irving-Williams o d'altres tendències químiques.

La formació de complexos mixtos quan dos o més lligands són presents en solucions d'ions metàl·lics és més aviat la regla que no pas l'excepció. Per tant, cal incloure en els models la majoria de les espècies ternàries possibles per tal d'assegurar que els resultats són fiables, per bé que, malauradament, només ha estat mesurada experimentalment una part molt petita de les constants de formació requerides. Els valors de les constants de formació de complexos ternaris poden ésser calculats a partir de les corresponents constants de formació binàries per aplicació de consideracions estadístiques.

— *Programes generals d'especiació química.*

JESS disposarà de programes per a l'estudi de l'especiació química similars als recollits a la Taula 3.

— *Programes per a l'estudi del transport d'espècies químiques.*

A més dels models d'especiació descrits anteriorment, també han estat desenvolupats programes que permeten la simulació del curs d'una reacció. En general, aquests programes descriuen el curs d'una reacció en equilibri parcial (per exemple: dissolució de minerals, erosió de roques) per equacions diferencials ordinàries, que són lineals i es poden resoldre per àlgebra matricial. La condició inicial, que consisteix en un fluid aquós, ha d'ésser calculada per un sistema d'iteració de distribució d'espècies, com ara un mètode d'aproximacions successives. Els estats progressius de reacció són calculats incrementant iterativament la variable de progrés o de grau de reacció i comprovant a cada pas successiu la saturació de la fase aquosa i dissolent o precipitant la massa (o masses) necessària de la fase (o fases) mineral apropiada per a mantenir l'equilibri. Així, per integració d'un conjunt d'equacions diferencials, hom pot seguir progressivament el curs d'una reacció fins que assoleix l'estat global d'equilibri del sistema donat. Aquest mètode ha estat aplicat a l'estudi de reaccions d'erosió química, de diagènesi, de metamorfisme i de metasomatisme hidrotèrmic, a la formació de dipòsits de menes i a la corrosió de conductes deguda a la precipitació a partir de salmorres geotèrmiques.

— *Programes d'anàlisi de valoracions potenciomètriques.*

ESTA (Equilibrium Simulation for Titration Analysis) és una biblioteca de programes de càlcul per a ordinador creada el 1984 per Murray i May,⁴¹ que duu a terme càlculs relacionats amb equilibris competitius en solució aquosa. Pot ésser utilitzada per a simular distribucions d'equilibris d'espècies químiques i per a l'anàlisi de dades de valoracions potenciomètriques.

La biblioteca ESTA pot acomodar sistemes de fins a vuit components que poden formar fins a 99 complexos. Permet valoracions que emprin fins a tres elèctrodes i tres buretes. En la seva versió actual, el nombre total de valoracions està dimensionat a 20 i el nombre total de punts a 1000, però pot ésser variada en funció de les necessitats de l'usuari.

Els programes que formen ESTA poden prendre en consideració les variacions en la força iònica i els canvis corresponents dels coeficients d'activitat. També permeten de fer correccions relacionades amb els potencials de junció líquida i la selectivitat iònica dels elèctrodes.

La biblioteca ESTA és escrita en FORTRAN77 estàndard i és formada per sis programes principals i 73 subrutines (unes 11.000 sentències FORTRAN). Comprèn els mòduls següents:

- Mòdul de simulació (ESTA1). Aquest mòdul produeix resultats punt a punt. Establint i resolent les equacions de balanç de matèria pot determinar valors individuals per a quasi tots els paràmetres que caracteritzen una valoració.
- Mòdul d'optimització (ESTA2). Determina per a un o més paràmetres el «millor» conjunt de valors basant-se en un procediment de mínims quadrats.
- Mòdul de conversió de formats (ESTA6). Crea fitxers en els formats d'entrada d'altres programes a partir d'un fitxer d'entrada en format ESTA.
- Mòdul d'imposició d'errors (ESTA7).
- Mòdul d'entrada interactiva (ESTA8).
- Mòdul de dibuix (ESTA9). Dibuixa les dades calculades per ESTA1 i emmagatzemades en un fitxer intermedi.

— *Altres programes menors d'interès per als químics.*

41. MURRAY, K. i MAY, P. M., *ESTA. Equilibrium simulation and titration analysis*. Version 1.1., Cardiff, UWIST (1984).

— Una «ajuda experta» que guiarà sempre l'usuari.

En el desenvolupament de JESS, hi col·laboren científics de diferents centres de recerca de tot el món.* L'èxit final del projecte dependrà de l'establiment d'un mitjà eficient de comunicació entre els diferents grups de recerca participants, que en l'actualitat només pot ésser aconseguit amb les xarxes informàtiques. Les principals característiques que presenten aquestes xarxes són:

- simplicitat d'utilització,
- velocitat de transmissió de la informació,
- eficàcia i seguretat en el lliurament de la informació tramesa,
- independència de l'usuari respecte a la topologia de la xarxa,
- major operativitat respecte a d'altres sistemes tradicionals de transmissió de software (per exemple, tramesa de cintes magnètiques),
- possibilitat de realitzar treballs conjunts amb d'altres centres de recerca.

Després del naixement, l'any 1969, de la xarxa ARPANET, i a causa de l'impacte positiu que la seva utilització suscità en medis acadèmics i científics, han estat desenvolupades noves xarxes informàtiques amb orientació acadèmica, tant als Estats Units com a Europa i en altres països tecnològicament avançats.⁶⁷ L'increment en el nombre, complexitat i aplicabilitat de les xarxes informàtiques ha estat molt ràpid: en l'actualitat, científics de més de 50 països hi tenen accés. A la Taula 5 hi ha una relació d'algunes xarxes informàtiques de recerca existents.

Actualment, la Universitat de Barcelona és membre de la xarxa EARN (European Academic Research Network).⁶⁸ Aquesta xarxa començà a funcionar l'any 1984 i manté un ritme de creixement molt notable; en aquest moment compta amb uns 300 ordinadors connectats que corresponen a més de 180 universitats i centres de recerca d'Alemanya, Àustria, Dinamarca, Espanya, França, Holanda, Irlanda, Israel, Itàlia, Noruega, Suècia i Suïssa, i està connectada a les xarxes BITNET i NETNORTH, les seves homòlogues als Estats Units d'Amèrica i al Canadà.

* Dr. A. ARNOLD, University of Tasmania (Austràlia); Dr. G. BERTHON, Université Paul Sabatier (França); Dr. D. CUMMINGS i Dr. M. TURPIN, Unilever Research Ltd. (Regne Unit); Dr. M. FILELLA i Dr. E. CASASSAS, Universitat de Barcelona (Espanya); Dr. P. W. LINDER i R. G. TORRINGTON, University of Cape Town (Sud-Àfrica); Dr. P. M. MAY, Murdoch University (Austràlia); Dr. K. MURRAY, Council for Scientific and Industrial Research (Sud-Àfrica); Dr. G. SMITH i Dr. D. R. WILLIAMS, University of Wales Institute of Science and Technology (Regne Unit).

67. CAMPOS, M. A., *Informàtica UB*, 2 (1985), 36.

68. CIUB, *La red EARN: Guia de utilitzación*, Barcelona, Universitat de Barcelona (1985).

Taula 2

PROGRAMES DE CÀLCUL MÉS EMPRATS PER A LA DETERMINACIÓ
DE CONSTANTS DE FORMACIÓ DE COMPLEXOS A PARTIR
DE DADES POTENCIOMÈTRIQUES

Programa	Suma dels quadrats dels residuals minimitzada	Mètode d'optimització emprat	Referències
LETAGROP (1962-1968)	Diverses	pit-mapping	(22-29)
GAUSS G (1963)	Concentració total de l'ió hidrogen	Gauss-Newton	(30)
GAUSS (1967)	Concentració total de l'ió hidrogen	Gauss-Newton	(31)
SCOGS (1968)	Volum de valorant	Gauss-Newton	(32)
LEAST (1972)	Concentracions totals	Gauss-Newton o Newton-Raphson	(33)
STEWβ (1974)	Concentració total de l'ió hidrogen	Davidon-Fletcher-Powell	(34)
MINIQUAD (1974)	Concentracions totals	Gauss-Newton	(35)
MINIQUAD 75 (1976)	Concentracions totals	Gauss-Newton	(36)
DALSFEK (1978)	Potencial	Marquardt	(37, 38)
PH-POT (1980)	Potencial	Gauss-Newton	(39)
MUCOMP (1981)	Volum de valorant	Gauss-Newton	(40)
ESTA (1984)	Concentració total de l'ió hidrogen o potencial	Gauss-Newton	(41)
SUPERQUAD (1985)	Potencial	Gauss-Newton	(42)

22. SILLÉN, L. G., Acta Chem. Scand., 16 (1962), 159.
23. INGRI, N. i SILLÉN, L. G., Acta Chem. Scand., 16 (1962) 173.
24. SILLÉN, L. G., Acta Chem. Scand., 18 (1964), 1085.
25. INGRI, N. i SILLÉN, L. G., Ark. Kemi, 23 (1964), 97.
26. SILLÉN, L. G. i WARNQVIST, B., Ark. Kemi, 31 (1968), 315.
27. SILLÉN, L. G. i WARNQVIST, B., Ark. Kemi, 31 (1968), 341.
28. ÅRNEK, R., SILLÉN, L. G. i WAHLBERG, O., Ark. Kemi, 31 (1968), 353.
29. BRAUNER, P., SILLÉN, L. G. i WHITEKER, R., Ark. Kemi, 31 (1968), 365.

30. TOBIAS, R. S. i YASUDA, M., *Inorg. Chem.*, 2 (1963), 1307.
31. PERRIN, D. D. i SAYCE, I. G., *J. Chem. Soc.*, (1967), 82.
32. SAYCE, I. G., *Talanta*, 15 (1968), 1397.
33. SABATINI, A. i VACCA, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972), 1693.
34. GANS, P. i VACCA, A., *Talanta*, 21 (1974), 45.
35. SABATINI, A., VACCA, A. i GANS, P., *Talanta*, 21 (1974), 53.
36. GANS, P., SABATINI, A. i VACCA, A., *Inorg. Chim. Acta*, 18 (1976), 237.
37. ALCOCK, R. M., HARTLEY, F. R. i ROGERS, D. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1978), 115.
38. HARTLEY, F. R., BURGESS, C. i ALCOCK, A., *Solution equilibria*, Chichester, Ellis Horwood (1980).
39. GAIZER, F., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 103 (1980), 397.
40. WOZNIAK, M., CANONNE, J. i NOWOGROCKI, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1981), 2419.
42. GANS, P., SABATINI, A. i VACCA, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985), 1195.

Taula 3

PROGRAMES DE CALCUL MÉS EMPRATS PER A L'ESTUDI DE
L'ESPECIACIÓ QUÍMICA

Programa	Comentaris	Mètode d'iteració emprat	Sistemes	Referències
HALTAFALL (1967)	Programa clàssic	Mètode iteratiu simple Mètode d'interpolació Mètode secant	Multifase Multicomponent	(43-45)
COMICS (1967)	Programa clàssic	Mètode iteratiu «rude»	1 fase Multicomponent	(46)
EQUIL (1972)		Newton-Raphson modificat	1 fase Multicomponent	(47)
REDQL (1972)		Newton-Raphson	Multifase Multicomponent	(48)
WATEQ (1973)		Mètode aproximacions successives	Multifase Multicomponent	(49, 50)
SOLMNEQ (1973)	Derivat del WATEQ	Mètode aproximacions successives	Multifase Multicomponent	(51)
REDQL 2 (1973)	Derivat del REDQL	Newton-Raphson	Multifase Multicomponent	(52)
COMPLIT (1974)	Modificació de COMICS	Mètode COMICS	1 fase Multicomponent	(53)
— (1974)		Newton-Raphson	1 fase 2 components	(54)
SPECON I	Derivat del SCOGS	Newton-Raphson	1 fase	(55)

SPECON II (1975)			1,2 metalls 1,2 lligands	
COMPLEX (1976)	Modificació de COMICS	Mètode COMICS modificat	1 fase Multicomponent	(56)
MINEQL (1976)	Derivat del REDQL	Newton-Raphson	Multifase Multicomponent	(57)
WATEQF (1976)	Derivat del WATEQ	Mètode aproxima- cions successives	Multifase Multicomponent	(58, 59)
WATSPEC (1977)	Derivat del WATEQ	Mètode aproxima- cions successives	Multifase Multicomponent	(60)
ECCLES (1977)	Simulació plasma sanguini	Mètode aproxima- cions successives	1 fase Multicomponent	(61)
GEOCHEM (1979)	Derivat del REDQL	Newton-Raphson	Multifase Multicomponent	(62, 63)
WATEQ 2 (1979)	Derivat del WATEQ	Mètode aproxima- cions successives	Multifase Multicomponent	(64)

No hi són inclosos aquells programes especialment dissenyats per a seguir el curs de reaccions en sistemes naturals.

43. INGRI, N., KAKOLOWICZ, W., SILLÉN, L. G. i WARNQVIST, B., *Talanta*, 14 (1967), 1261.
44. EKELUND, R., SILLÉN, L. G. i WAHLBERG, O., *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970), 3073.
45. WARNQVIST, B. i INGRI, N., *Talanta*, 18 (1971), 457.
46. PERRIN, D. D. i SAYCE, I. G., *Talanta*, 14 (1967), 833.
47. TING-PO, I. i NANCOLLAS, G. H., *Anal. Chem.*, 44 (1972), 1940.
48. MOREL, F. i MORGAN, J., *Environ. Sci. Technol.*, 6 (1972), 58.
49. TRUESDELL, A. H. i JONES, B. F., NTIS Tech. Rept., Springfield VA, PB2-20464 (1973).
50. TRUESDELL, A. H. i JONES, B. F., *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, 2 (1974), 233.
51. KHARAKA, Y. K. i BARNES, I., U. S. Geological Survey, Water Resources Division, Washington D.C., PB 215-899 (1973).
52. McDUFF, R. E. i MOREL, F. M., Keck Lab. Tech. Rept. EQ-73-02, Cal. Inst. Tech., Pasadena CA (1973).
53. BAXTER, A. C. i WILLIAMS, D. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974), 1117.
54. DUNSMORE, H. S. i MIDGLEY, D., *Anal. Chim. Acta*, 72 (1974), 121.
55. LEGGET, D. J. i MCBRYDE, W. A. E., *Talanta*, 22 (1975), 781.
56. GINZBURG, G., *Talanta*, 23 (1976), 149.
57. WESTALL, J. C., ZACHARY, J. L., i MOREL, F. M. M., Water Quality Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Technical Note n.º 18, Cambridge MA (1976).
58. PLUMMER, L. N., JONES, B. F. i TRUESDELL, A. H., U. S. Geological Survey, Water Resources Invest., 76-13 (1976).
59. PLUMMER, L. N., TRUESDELL, A. H. i JONES, B. F., U. S. Geological Survey, Water Resources Division, Reston VA, PB 261-027 (1976).
60. WIGLEY, T. M. L., *Brit. Geomorph. Res. Group Tech. Bull.*, 20 (1977).
61. MAY, P. M., LINDER, P. W. i WILLIAMS, D. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977), 588.

62. MATTIGOD, S. V. i SPOSITO, G., *Chemical modeling in aqueous systems*, ed. per E. A. Jenne, ACS Symposium Series, 93, Washington D. C., American Chemical Society (1979), 837.

63. SPOSITO, G. i MATTIGOD, S. V., *GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems*, University of California (1980).

64. BALL, J. W., JENNE, E. A. i NORDSTROM, D. K., *Chemical modeling in aqueous systems*, ed. per E. A. Jenne, ACS Symposium Series, 93, Washington D.C., American Chemical Society (1979), 815.

Taula 4

ALGUNS SISTEMES EXPERTS EXISTENTS

Domini d'aplicació	Sistema expert	Centre de recerca
Bioenginyeria	MOLGEN	Stanford University
Educació	GUIDON TUTOR	Stanford University Facultat Informàtica UPC
Enginyeria	EURISKO KBVLSI SACON	Stanford University Stanford University + Xerox Co. Stanford University
Enginyeria del coneixement	AGE AL/X EMYCIN EXPERT KAS KEPE KS 300 LOOPS	Stanford University Intelligent Terminals Ltd. Stanford University Rutgers University SRI International IntelliGenetics Inc. Teknowledge Inc. Xerox Co.
Exploració de recursos	DRILLING ADVISOR HYDRO PROSPECTOR WAVES	Teknowledge Inc. + Elf-Aquitaine SRI International SRI International Teknowledge Inc.
Medicina	ABEL CADUCEUS CASNET MYCIN ONCOCIN PUFF VM	MIT Pittsburgh University Rutgers University Stanford University Stanford University Stanford University Stanford University
Química	DENDRAL SECS	Stanford University University of California Santa Cruz
Sistemes informàtics	DART R1 + XCON SPEAR XSEL	Stanford University + IBM DEC DEC DEC

Taula 5
XARXES INFORMATIQUES DE RECERCA

Estat	Xarxa	Comentaris
Alemanya	EARN	European Academic Research Network (connectada amb BITNET, JANET, ARPANET)
Austràlia	CSIRONET	Xarxa del consell nacional de recerca
Àustria	EARN	D'ús acadèmic (vegeu Alemanya)
Canadà	NETNORTH	D'ús acadèmic (associada a BITNET)
Dinamarca	EARN	Vegeu Alemanya
Espanya	EARN	Vegeu Alemanya
Estats Units	ARPANET	La primera xarxa del seu tipus; finançada pel Departament de Defensa
	BITNET	Més de 80 universitats
	COGNET	Recerca en ciència cognitiva
	CSNET	Recerca en ciència informàtica
	UNET	Xarxa internacional de recerca d'IBM
	USENET	Per a usuaris de sistemes UNIX
França	EARN	Vegeu Alemanya
Holanda	EARN	Vegeu Alemanya
Irlanda	EARN	Vegeu Alemanya
Israel	EARN	Vegeu Alemanya
Itàlia	CINCEA	Xarxa universitària nacional
	CNUCE	Xarxa del consell nacional de recerca
	CSATA	Xarxa de l'institut nacional de recerca
	EARN	Vegeu Alemanya
Noruega	EARN	Vegeu Alemanya
Regne Unit	EARN	Vegeu Alemanya
	JANET	Xarxa universitària nacional
Sud-Àfrica	NIINET	Xarxa del consell nacional de recerca
Suècia	EARN	Vegeu Alemanya
	SUNET	Xarxa universitària nacional
Suïssa	EARN	Vegeu Alemanya

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen a la C.I.R.I.T. de la Generalitat de Catalunya la concessió d'un «Ajut per a estada de curta durada a l'estranger amb motius d'estudi o recerca», el qual permeté a un de nosaltres (M.F.M.) de dur a terme una estada a l'Universit  Paul Sabatier de Tolosa de Llenguadoc.