



**Universidad Nacional
Autónoma de México**

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE ALUMINIO EN ROCAS Y MINERALES
COMO 8-HIDROXIQUINOLINATO Y EXTRACCION
CON CLOROFORMO.**

T E S I S

María Araceli Martínez Wong

Q U I M I C O

MEXICO, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

I	I N T R O D U C C I O N	1
II	G E N E R A L I D A D E S	3
II.1	A N A L I S I S Q U I N I C O D E L A L U M I N I O.....	3
II.2	E X T R A C C I O N C O N D I S O L V E N T E S.....	5
II.3	8-HIDROXIQUINOLINA	8
II.3.1	Aspectos generales	
II.3.2	Solubilidad	
II.3.3	Disolvente orgánico	
II.3.4	Propiedades espectrales	
II.3.5	Equilibrios de la 8-hidroxi- quinolina	
II.3.6	Efecto de la concentración del reactivo	
II.3.7	Metales que forman 8-hidroxi quinolinatos	
II.4	8-HIDROXIQUINOLINATO DE ALUMINIO...20	
II.4.1	Estructura	
II.4.2	Solubilidad	
II.4.3	Propiedades espectrales	
II.4.4	Equilibrio del 8-hidroxiqui-	

nolinato de aluminio

II.4.5 Efecto del pH en la extracción

II.4.6 Estabilidad de los 8-hidroxi-
nolinos de aluminio

II.4.7 Tiempo de reposo

II.4.8 Interferencias y agentes enmas-
carantes

III. PARTE EXPERIMENTAL35

III.1 MATERIAL35

III.2 PURIFICACION Y PREPARACION DE REACTIVOS.36

III.3 METODO38

IV RESULTADOS Y CURVA DE CA-
LIBRACION42

V CONCLUSIONES45

VI BIBLIOGRAFIA46

La determinación de aluminio en rocas y minerales se lleva a cabo por diferencia, es decir que al porcentaje total de óxidos se le restan los porcentajes de óxidos de hierro, titanio y de fosforo (P_2O_5) los que se determinan por diferentes métodos de análisis.

La finalidad de éste trabajo es proponer la determinación directa del aluminio como 8-hidroxiquinolinato por extracción con cloroformo.

En éste trabajo se proporcionan generalidades de los parámetros fundamentales de la extracción, y además se consideran los factores que influyen en la extracción de la 8-hidroxiquinolina y del 8-hidroxiquinolinato de aluminio tales como:

- Disolvente orgánico
- Propiedades espectrales
- Equilibrios en la extracción
- Efecto del pH
- Estabilidad

- Tiempo de reposo
- Interferencias y agentes enmascarantes
- etc.

En el método propuesto para la determinación de aluminio, la mayor interferencia es debida al hierro, éste es reducido al estado ferroso con ácido ascórbico y despues acomplejado con etilendiamintetraacetato disódico y cianuro de sodio. El aluminio se extrae como 8-hidroxiquinolinato con cloroformo a pH de 8.5 a 9. Las interferencias debidas al titanio se eliminan regresando el aluminio a la fase acuosa, y en medio ácido acomplejarlo con peróxido de hidrógeno, posteriormente se efectúa la extracción del aluminio en medio básico, la absorbancia es medida a 390 nm.

Los datos obtenidos en las ocho muestras analizadas son reportados como porcentajes de Al_2O_3 .

II GENERALIDADES

II.1 ANALISIS QUIMICO DEL ALUMINIO

La identificación y determinación del aluminio como un constituyente mayor (métodos gravimétricos y volumétricos) y la determinación como un constituyente menor o trazas (métodos: colorimétricos, fluorimétricos, espectroscopia de emisión , fotometría de flama, espectroscopia de absorción atómica , polarografía y técnica relacionada ha sido revisada por varios investigadores.

Hay carencia de pruebas específicas y la detección del aluminio depende de la formación de un complejo de adsorción colorido. Las sales de aluminio son tratadas con álcali o amoniaco en presencia de un colorante natural o sintético como alizarina, aluminon, eriocromocianina , hematoxilina o quinalizarina. Otros metales los cuales se hidrolizan a hidróxidos insolubles interfieren^{27,28} . Todos los reactivos anteriormente mencionados pueden ser usados para determinaciones colorimétricas

A causa de la similitud química con otros elementos con los cuales generalmente se encuentra asociado, el aluminio es notoriamente difícil de determinar cuantitativamente en mezclas. Es necesario hacer una separación preliminar. Después de remover los iones interferentes, el aluminio es cuantado por gravimetría como óxido u oxinato²⁸.

En el primer método, el aluminio es precipitado como óxido de aluminio hidratado en presencia de cloruro de amonio y usando una solución de hidróxido de amonio como precipitante. El precipitado es calcinado y pesado como óxido (Al_2O_3).

En el método del oxinato, el metal es precipitado por la 8-hidroxiquinolina en una solución amortiguadora de ácido acético con acetato, y una solución amoniacal. El precipitado puede ser pesado como $Al(C_9H_6NO)_3$ o puede ser calcinado a óxido de aluminio (Al_2O_3). Cuando es separado o enmascarado el ión interferente del aluminio el método de la 8-hidroxiquinolina es bastante sensible y puede cuantarse también por colorimetría.

II.2 EXTRACCION CON DISOLVENTES

La extracción líquido-líquido es una técnica en la cual una solución (generalmente acuosa) es puesta en contacto con un segundo disolvente (usualmente orgánico), - inmiscible con el primero para la transferencia de uno o más solutos al segundo disolvente. Las separaciones se realizan en forma simple, clara, rápida y conveniente. En muchos casos la separación puede efectuarse por agitación en un embudo de separación por pocos minutos. La técnica es aplicable tanto a niveles de trazas, como a grandes cantidades de materiales.

Parámetros fundamentales de la extracción. Considerando que un soluto A se distribuye entre dos fases inmiscibles a y b, la ley de distribución de Nernst (o partición) establece que a una temperatura constante, el soluto en estado molecular, es igual en ambos líquidos:

$$\frac{\text{Concentración del soluto en el disolvente a}}{\text{Concentración del soluto en el disolvente b}} = \frac{A_a}{A_b} = K_D$$

donde K_D es una constante llamada coeficiente de distribución (o partición). La ley no es termodinámicamente rigurosa y en su forma simple no se aplica cuando la especie distribuida sufre disociación o asociación en una u otra fase.

Para aplicaciones prácticas en la extracción con solventes, nos interesa principalmente la fracción del soluto total, que se encuentra en una u otra fase, omitiendo el modo de disociación, asociación, o interacción con otras especies disueltas, por tal razón es conveniente introducir el término relación de distribución "D" (o coeficiente de extracción "E"),

$$D = \frac{(C_A)_a}{(C_A)_b}$$

donde el símbolo C_A denota la concentración del soluto A en todas sus formas determinadas analíticamente.

Un problema que encontramos en la práctica es determinar que método es más eficiente para la remoción cuantitativa de sustancias de la solución. Es decir que si en un volúmen V (ml) de una solución acuosa tenemos X_0 (g) de un soluto y es extraído n veces con porciones de v (ml) de un solvente dado, entonces el pa

so del soluto X_n que queda en la capa de agua está dada por la siguiente expresión:

$$X_n = X_0 \left[\frac{D V}{D V + V} \right]^n$$

donde D es la relación de distribución entre el agua y el disolvente, por lo tanto para el método de extracción es mejor usar varias fracciones del volúmen cuantitativo del disolvente extractante, que usar todo el volúmen en una sola extracción.

En base a la distribución del soluto A entre los disolventes acuoso y orgánico, podemos expresar el porcentaje de extracción E_x con la siguiente ecuación:

$$E_x = \frac{100 [A_a] V_o}{[A_o] V_o + [A_a] V_a} = \frac{100 D}{D + \left(\frac{V_a}{V_o} \right)}$$

donde V_o y V_a representan los volúmenes de las fases orgánica y acuosa respectivamente. Por lo tanto el porcentaje de extracción varía con la relación del volúmen de las dos fases y el coeficiente de distribución.

II.3 8-HIDROXIQUINOLINA

II.3.1 ASPECTOS GENERALES

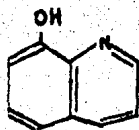
La gran mayoría de los reactivos orgánicos utilizados para la determinación de metales son del tipo R-H en el cual el hidrógeno puede ser reemplazado por uno o más equivalentes del metal formando especies cargadas o neutras. El compuesto resultante es un quelato en donde el metal se encuentra unido por valencias principales y auxiliares en una estructura anular que muestra fuerte absorción en el espectro visible o ultravioleta.

La formación del complejo es posible gracias a la presencia de un grupo funcional de carácter básico como $-NH_2$, $=N-$, $=O$, en el reactivo; de tal manera que se forma un anillo de 5 o 6 miembros estable en coordinación con el metal.

Un ejemplo típico de éste reactivo es la 8-hidroxiquinolina.

8-HIDROXIQUINOLINA.— También conocida como quingfenol, 8-quinolinol, y comúnmente llamada oxina por los analistas. Es un compuesto cristalino blanco con punto

de fusión de 75-76°C a 760 mmHg, y peso molecular de 145.



De los siete posibles quinolinos sólo el 8-quinolínol forma compuestos quelatos con iones metálicos. El uso de esos compuestos quelatos para la determinación de metales ha sido objeto de numerosos estudios desde 1927.

La reacción de la 8-hidroxiquinolina es lo suficientemente sensible para obtener una absorbancia de los quinolinatos más alta que la del reactivo.

Su utilidad como agente de extracción se ha ampliado por el uso de agentes enmascarantes y es posible usarlo obteniendo resultados satisfactorios, para lo cual es necesario un correcto conocimiento de sus propiedades y comportamiento en circunstancias diversas.

II.3.2 SOLUBILIDAD

La 8-hidroxiquinolina es casi insoluble en agua - (4 a 5 10^{-3} M 20°C) y éter, pero es soluble en soluciones acuosas de ácidos minerales debido a su carácter básico - ya que se forma el ión 8-hidroxiquinolinio, HOx.H^+ .

Es fácilmente soluble en disolventes orgánicos como alcohol, benceno y cloroformo; el disolvente más empleado para propósitos analíticos es el cloroformo presentando - una solubilidad de 2.63 M (25°C).

II.3.3 DISOLVENTE ORGANICO

La naturaleza del disolvente orgánico influye en la relación de distribución de ambos, reactivos y quelatos, a mayor solubilidad del reactivo en el disolvente orgánico, mayor será el coeficiente de partición.

Si el número de coordinación del metal es más grande que $2n$ (n es la carga del catión), los sitios de coordinación vacíos son llenados con moléculas de agua, oxina, o algún ligando neutro.

Los oxinatos hidratados para ser extraídos requieren un disolvente orgánico oxigenado. Si el agua es reemplazada por la 8-hidroxiquinolina o un ligando orgánico filico, se puede extraer en cloroformo y disolventes similares.

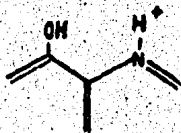
Se ha estudiado la constante de distribución K_D de una serie de hidrocarburos alifáticos con agua a 25 °C y los resultados han sido analizados en términos de constantes dieléctricas y parámetros de solubilidad de los disolventes. A pH=6.5-7 ; y $u=0.10$

Disolvente orgánico	Constante dieléctrica	Parámetro de solubilidad	K_D
Diclorometano	9.1	9.7	377
1,2-Dicloroetano	10.3	9.9	359
Cloroformo	4.8	9.3	433
Tricloroetileno	3.42	9.3	240
Tetracloruro de carbono	2.23	8.6	116
Bromobutano	6.5	8.7	159
Dibromometano	7.7	10.2	449
Bromoclorometano	8.0	10.2	503
1-Bromo-3-cloropropano	9.43	--	310
n-Hexano	1.9	7.3	21.2

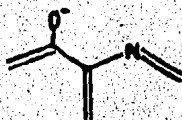
Los mejores disolventes para la 8-hidroxiquinolina y sus quelatos son: bromoclorometano, dibromometano y cloroformo. De los disolventes estudiados, el cloroformo muestra valores significativamente más altos que los esperados; la desviación puede explicarse como una interacción específica del tipo de enlace del hidrógeno.

II.3.4 PROPIEDADES ESPECTRALES

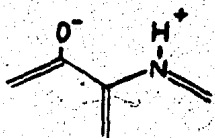
Las propiedades espectrales de la 8-hidroxiquinolina se puede analizar en base a su característica anfotérica de formar iones 8-hidroxiquinolinios por protonación del nitrógeno en soluciones ácidas:



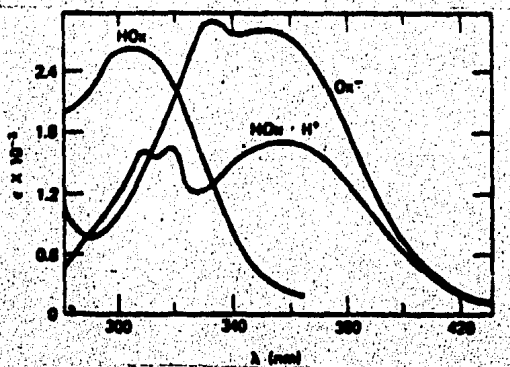
e iones 8-hidroxiquinolinatos en soluciones básicas:



menos del 4% de las especies neutras existen como zwitterión :



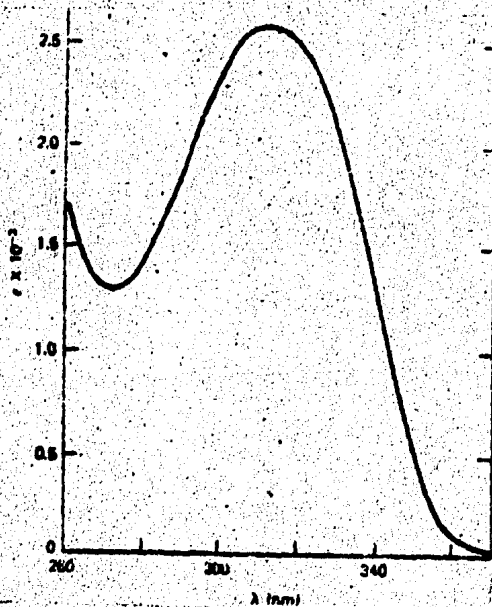
Las curvas de absorbancia de las tres especies iónicas se muestra en la figura:



Curvas de absorbancia molar de HOx, Ox⁻, y HOx.H⁺ en agua (pH=7.3, 12.3 y 1.7 respectivamente).

Y en la siguiente tabla se dan los valores de ν_{\max} , λ_{\max} y E_{\max} , con lo cual podemos observar que el anión tiene una absorción máxima a 252 nm, y arriba de 370 nm ya no presenta absorción apreciable.

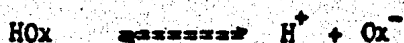
Especie	ν_{\max} (cm^{-1})	λ_{\max} (nm)	E_{\max}
Neutro (pH 7.6)			
HOx	4.18	239	$3.24 \cdot 10^4$
HOx [±] (zwitterión)	3.71	270	$2.84 \cdot 10^3$
Cación (pH 1)			
HOx.H ⁺	3.25	308	$1.48 \cdot 10^3$
Anión (pH 12)			
Ox ⁻	3.97	252	$3.02 \cdot 10^4$



Curva de absorción molar de la oxina en cloroformo.

II.3.5 EQUILIBRIOS DE LA 8-HIDROXIQUINOLINA

De acuerdo a Irving y Williams ¹⁷ las especies aniónicas, catiónicas y molecular de la 8-hidroxiquinolina en fase acuosa se representarán por Ox^- , $HOx.H^+$ y HOx respectivamente. La disociación anfotérica se representa como:



presentando dos constantes de ionización :

$$K_1 = \frac{[HOx]_a \{H^+\}}{[HOx.H^+]} = 8 \times 10^{-6} \quad \text{a } \mu=0.1 (25^\circ C)$$

$$K_2 = \frac{[Ox^-] \{H^+\}}{[HOx]_a} = 2 \times 10^{-10} \quad \text{a } \mu=0.1 (25^\circ C)$$

donde los paréntesis rectangulares representan la concentración y el sufijo a se refiere a la fase acuosa.

$\{H^+\}$ es la constante de actividad del ión hidrógeno y K_1 y K_2 son las constantes de acidez de Brønsted. El

coeficiente de distribución (o partición) de la 8-hidroxiquinolina molecular, entre la solución acuosa y el solvente orgánico inmisible (cloroformo, representado por el sufijo o) está dado por :

$$K_D = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_a} = 5.0 \times 10^2 \quad \text{a } 25^\circ \text{ C}$$

donde las actividades son reemplazadas por las concentraciones aproximadamente.

La solubilidad de la 8-hidroxiquinolina en cloroformo es de 2.63 M a 25°C y la solubilidad en el agua es de $4 - 5 \times 10^{-3}$ M a 20°C.

La relación de distribución "D" (o coeficiente de extracción "E"), se obtiene con las constantes anteriores y la siguiente ecuación :

$$D = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_a}$$

donde HOx representa a la 8-hidroxiquinolina en todas sus formas determinadas analíticamente.

La concentración total de todas las formas posibles de la 8-hidroxiquinolina en la fase acuosa está dada por la siguiente ecuación :

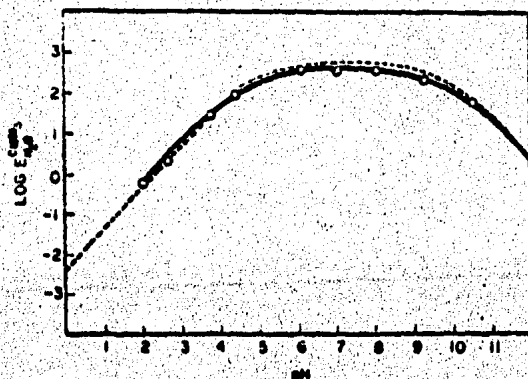
$$[\text{HOx}]_o = [\text{HOx}]_a + [\text{HOx} \cdot \text{H}^+] + [\text{Ox}^-]$$

$$[\text{HOx}]_o = [\text{HOx}]_a + \frac{[\text{H}^+][\text{HOx}]_a}{K_1} + \frac{K_2[\text{HOx}]_a}{[\text{H}^+]}$$

si $[\text{HOx}]_o = K_D [\text{HOx}]_a$

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}}$$

En la siguiente gráfica se observa el coeficiente de extracción o la relación de distribución en función del pH. Calculado con los valores de : $K_D = 5 \times 10^2$, $K_1 = 8 \times 10^{-6}$ y $K_2 = 2 \times 10^{-10}$.



II.3.6 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL REACTIVO

En investigaciones realizadas por Gentry y Sherrington³ sobre el efecto de la concentración del reactivo, se encontró que en soluciones de reactivo de 8-hidroxi quinolina muy diluidas, alrededor del 0.05% dá una extracción incompleta, mientras que en soluciones de reactivo muy concentradas no hay desventajas, concluyendo con ésto que bajo las condiciones usadas en el experimento es suficiente con una concentración del 1% de solución de 8-hidroxi quinolina para obtener una extracción completa del aluminio. En la siguiente tabla se muestran los resultados :

% del reactivo	Al encontrado en µg	Al presente en µg
0.01	1.6	48.6
0.05	31.4	48.6
0.1	36.5	48.6
0.5	46.8	48.6
1.0	48.8	48.6
2.0	47.6	48.6

el pH de la solución acuosa fué de 8.9 a 20°C.

Las consideraciones prácticas, a menudo limitan -

las variaciones permisibles por la magnitud de los parámetros usados, en el caso donde el quelato es determinado espectrofotométricamente un gran exceso de reactivo nos proporcionaría un error debido al coeficiente de extinción, que es apreciable en la longitud de onda que sea usada para la medición.

Sin embargo es conveniente en todos los procedimientos de separación, el uso de un pequeño exceso de reactivo orgánico, para asegurar la reacción cuantitativa.

II.3.7 METALES QUE FORMAN δ -HIDROXIQUINOLINATOS

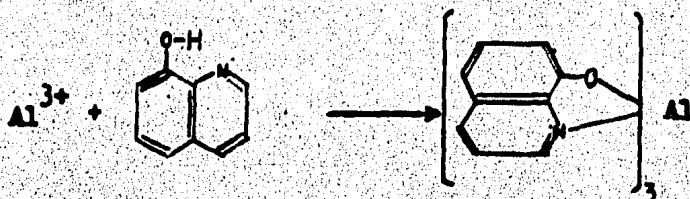
H																	He
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	A		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Nv			

Los elementos encerrados por líneas son extraídos favorablemente o selectivamente a un pH específico.

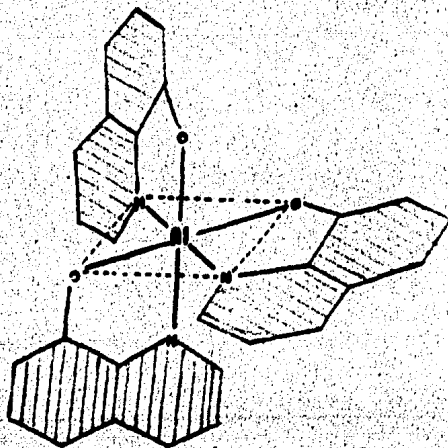
II.4 8-HIDROXIQUINOLINATO DE ALUMINIO

II.4.1 ESTRUCTURA

Algunos autores afirman que el 8-quinolinol está en forma ceto-tautómera en un 30% en algunos solventes, los oxinatos no se obtienen de la forma ceto pero son formados por medio de un enlace covalente del oxígeno y un enlace coordinado del nitrógeno.

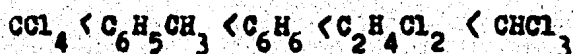


El Aluminio (III) contiene anillos quelatos formando un complejo octaédrico⁵⁶ que se representa con el siguiente modelo:



II.4.2 SOLUBILIDAD

La solubilidad del 8-hidroxiquinolinato de aluminio se incrementa en el siguiente orden :



el cloroformo es el solvente extractante preferido para oxinatos deshidratados formando un aducto.

El producto de solubilidad en solución acuosa a temperatura ambiente es de 5×10^{-33} (LaCroix, 1947) y 1.03×10^{-29} (Tinovskaya, 1950).

La solubilidad en cloroformo a 18°C del 8-hidroxiquinolinato de aluminio es de :

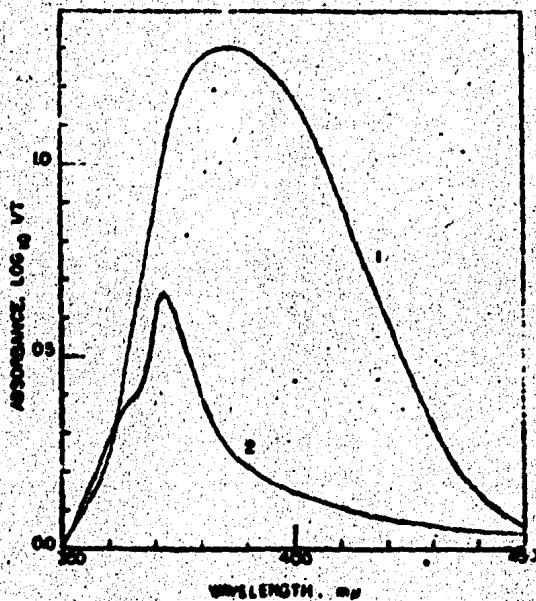
20.7 g/l de solución saturada (LaCroix)

17.4 g/l de solución saturada (Dryssen

1953)

II.4.3 PROPIEDADES ESPECTRALES

El espectro de absorción del 8-hidroxiquinolinato de aluminio con respecto a la 8-hidroxiquinolina, presenta una desviación batocrónica de la banda principal de longitud de onda, y ésta desviación es mayor para los quelatos más estables; en éste caso el aluminio no es tan estable como el cobalto y cromo, pero si sufre una desviación suficientemente grande como para no tener interferencia de 8-hidroxiquinolina.

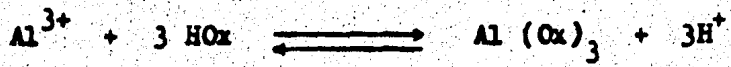


En la literatura se han reportado diferentes valores de longitud de onda máxima de absorbancia: 385 mμ

(Margerum, Sprain y Banks)⁹ ; 389 m μ (Kassner y Ozier)¹⁰ ; 390 m μ (Wiberly y Bassett)¹¹ ; 395 m μ (Moeller², - Gentry y Sherrington³). Se seleccionó una longitud de onda de 390 m μ para las mediciones de absorción, debido a que por debajo de los 390 m μ la absorción de la 8-hidroxiquinolina en cloroformo se incrementa rápidamente.

II.4.4 EQUILIBRIO DEL 8-HIDROXIQUINOLINATO DE ALUMINIO

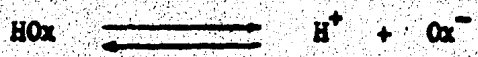
Las reacción llevada a cabo en el sistema 8-hi --droxiquinolina-agua-cloroformo para la determinación de aluminio se puede expresar de la siguiente manera²²:



El análisis teórico cuantitativo se hace considerando los siguientes puntos:

- a).-Las únicas especies existentes en el sistema son HOx y AlHOx₃.
- b).-La solvatación no juega un papel importante en la extracción.
- c).-La concentración de la 8-hidroxiquinolina es mínima para obtener un comportamiento casi ideal.

La disociación de la 8-hidroxiquinolina en la fase acuosa está representada por la siguiente ecuación:



Los equilibrios más importantes que se llevan a cabo en la extracción son los siguientes:

- Constante de disociación del 8-hidroxiquinolinato de aluminio (K_c).

$$K_c = \frac{[Al^{3+}]_a [Ox^-]_a^3}{[Al Ox_3]_a}$$

- Constante de disociación de la 8-hidroxiquinolina (K_{r1})

$$K_{r1} = \frac{[H^+]_a [HOx]_a}{[HOx.H^+]_a}$$

$$K_{r2} = \frac{[H^+]_a [Ox^-]_a}{[HOx]_a}$$

- Coeficiente de partición del 8-hidroxiquinolinato de aluminio (p_c).

$$p_c = \frac{[AlOx_3]_o}{[AlOx_3]_a}$$

- Coeficiente de partición de la 8-hidroxiquinolina (p_r)

$$p_r = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_a}$$

La relación de distribución del oxinato de aluminio en la fase orgánica y la fase acuosa queda expresada:

$$K_D = \frac{[Al Ox_3]_o}{[Al Ox_3]_a} = \frac{[Al Ox_3]_o}{\{ [Al Ox_3] + [Al^{3+}]_a \dots \}}$$

Sustituyendo en la ecuación de arriba, las constantes y coeficientes mencionados antes, se obtiene la siguiente ecuación:

$$K_D = \frac{[K_{r1} K_{r2} P_r]^3 [HOx]_o^3}{K_c P_c [H^+]_a^3}$$

Si la concentración de la 8-hidroxiquinolina que queda en la solución es constante y

$$K' = \frac{K_{r1} K_{r2} P_r [HOx]_o^3}{K_c P_c}$$

entonces la ecuación se reduce a

$$K_D = \frac{K'}{[H^+]_a^n}$$

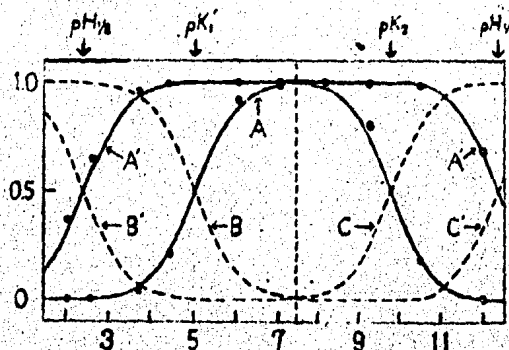
tendremos que el porcentaje de la extracción se expresa

$$\begin{aligned} \log E - \log (100-E) &= \log K_D \\ &= \log K' + n\text{pH} \end{aligned}$$

El $\text{pH}_{1/2}$ se define como el valor de pH en el cual se obtiene el 50% de extracción ($E = 50$), por lo tanto la ecuación anterior se puede expresar en términos de pH

$$pH_{1/2} = -\frac{1}{n} \log K'$$

La distribución de la 8-hidroxiquinolina en varias formas se representa en la siguiente gráfica:



- A. Esta curva muestra la relación entre la concentración de la especie molecular y la cantidad total de 8-hidroxiquinolina presente en la fase acuosa.
- B. Relación de las concentraciones de la especie catiónica de 8-hidroxiquinolina y la cantidad total en la fase acuosa.
- C. Relación de las concentraciones de la especie aniónica de 8-hidroxiquinolina y la cantidad total en la fase acuosa.
- A'. Curva mostrando la fracción extraída de 8-hidroxiquinolina en ambas fases.
- B'. Fracción de 8-hidroxiquinolina en forma catiónica.
- C'. Fracción de 8-hidroxiquinolina en forma aniónica.

II.4.5 EFECTO DEL pH EN LA EXTRACCION

En investigaciones anteriores³, se encontró que la extracción es efectiva en un rango de pH de 4.5 a 11.5, excepto entre 6.5 a 8 en que la extracción fue incompleta, a pH de 7 se logró extraer pero sólo con una prolongada agitación, ésto se explica debido a la formación del hidróxido de aluminio antes de que el ión aluminio pueda reaccionar con la 8-hidroxiquinolina²⁰.

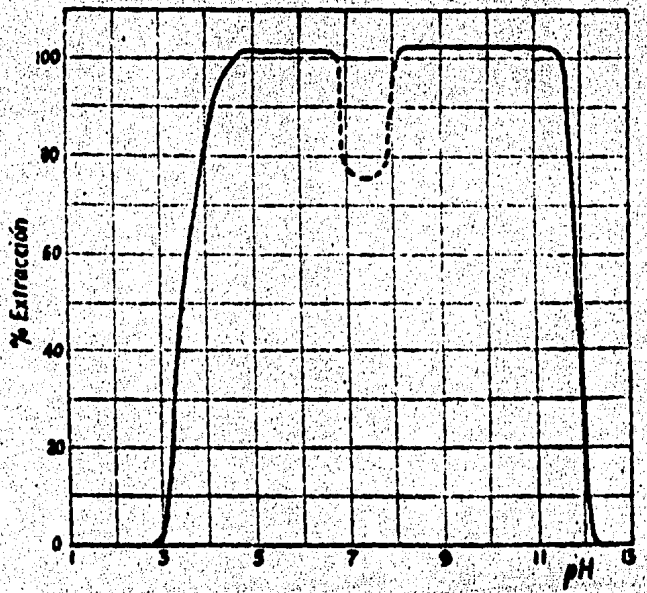
Es notorio el efecto que tiene el pH en el color de la fase acuosa, aproximadamente a pH de 7 la fase acuosa es incolora y conforme la acidez o alcalinidad aumenta, las soluciones tienden a ser más amarillas conforme pasa la 8-hidroxiquinolina a 8-hidroxiquinolinato de aluminio en la fase acuosa.

En el experimento³ se hizo una serie de soluciones amortiguadoras cubriendo un rango de pH de 2 hasta 12, se extrajo con 8-hidroxiquinolina y se obtuvieron los siguientes resultados enlistados en una tabla y graficados:

TABLA

pH de la fase acuosa	Aluminio añadido (µg)	Aluminio encontrado (µg)	Extracción aparente %
2.60	50.6	0.0	0.0
3.64	50.6	16.1	31.6
4.00	50.6	43.4	85.6
4.10	48.6	44.2	90.8
4.74	48.6	49.3	101.4
6.00	48.6	48.7	100.2
6.70	50.6	38.6	79.5
7.11	50.6	37.8	77.8
7.42	48.6	36.7	75.4
8.37	50.6	52.5	103.5
9.02	48.6	49.3	101.5
10.10	50.6	51.9	102.3
11.0	50.6	52.0	102.6
11.8	50.6	46.0	91.0
12.3	50.6	0.0	0.0

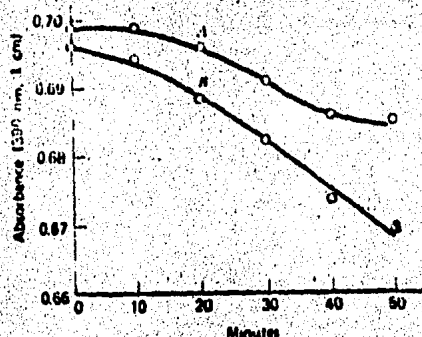
GRAFICA



II.4.6 ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES DE 8-HIDROXIQUINOLINATO DE ALUMINIO.

Las soluciones de 8-hidroxiquinolinato de aluminio presentan fotodescomposición¹², también los productos de descomposición del cloroformo, probablemente compuestos oxigenados como el fósgeno (COCl_2) atacan y descomponen las soluciones, así como las altas temperaturas.

El efecto que se produce es en el decrecimiento de la absorbancia (de 390 nm), presentándose suavemente en las soluciones no expuestas a la luz y acentuándose más en las soluciones que fueron expuestas a una luz de 60 W, como se puede observar en la gráfica.



Estabilidad de las soluciones de AlOx en cloroformo
 A= cloroformo R. Analítico (0.6% etanol) en obscuridad
 B= cloroformo R. Analítico (0.6% etanol) expuesto a 60 W de luz incandescente.

II.4.7 TIEMPO DE REPOSO

La extracción con cloroformo de soluciones de aluminio conteniendo una concentración de 20-50 μg de Al, - 1 g de EDTA, 3g de NaCN y 1 ml de 8-hidroxiquinolina al 5 %, presenta varios porcentajes de extracción a diferentes tiempos de reposo. Los datos obtenidos experimentalmente se enlistan en la siguiente tabla:

Tiempo (min)	Extracción (%)
15	50
30	60-70
45	85-90
60	100
90	100

II.4.8 INTERFERENCIAS Y AGENTES ENMASCARANTES

Las interferencias debidas a cationes que se encuentran presentes en las muestras analizadas son causadas por el hierro y titanio, los demás cationes que también estan presentes como son el Ca^{++} , Mg^{++} , no interfieren en este método.

Los aniones más comunes como cloruros, sulfatos, percloratos, acetatos, bromuros, fluoruros y yoduros no interfieren, según lo reportan investigadores⁴. El ácido nítrico interfiere cuando su concentración es mayor de 1 ml por que evita la reducción del hierro. Los fluoruros interfieren si se encuentran en grandes cantidades como de 10 mg, ya que impide la extracción del aluminio. El ácido fosfórico en grandes cantidades(aprox. 200 mg) interfiere en la reducción del Hierro.

En el método de extracción con disolvente, los agentes enmascarantes se usan para impedir la formación de complejos indeseables, incrementando de ésta manera la selectividad de la extracción.

La relación de distribución del metal en presencia de agentes enmascarantes(representado por HB)por ejemplo ácido ascórbico, cianuro de sodio, EDTA, pueden formar complejos no extraíbles (MB), cuya extractibilidad disminuye de acuerdo a la siguiente ecuación:

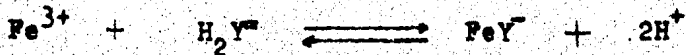
$$K_{ext} = \frac{MOx}{M + MZ_1 + MZ_2}$$

donde el sufijo -o- es la fase orgánica, Z es la constante de estabilidad del complejo metálico MB. De la ecuación anterior, es evidente que la distribución de un metal puede ser calculado a varios valores de pH y diferentes concentraciones del reactivo de β -hidroxiquinolina, a partir del valor conocido de la constante de extracción K y de la constante de estabilidad del complejo metálico con el agente enmascarante. El equilibrio de la concentración del anión B puede ser calculado a partir de la concentración total del agente enmascarante C_{HB} o de su constante de disociación.

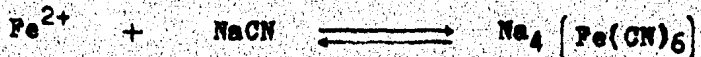
La eliminación de interferencias en el método empleado se hace con los siguientes agentes enmascarantes:

- EDTA.- Es uno de los agentes enmascarantes más ampliamente usado, las constantes de estabilidad para los elementos presentes que forman complejo con EDTA son: Fe(III) $\log K_{Fe} = 25.4$, titanio $\log K_{TiYO} = 17.7$, $\log K_{TiOY} = 17.3$, $\log K_{Ti(H_2O_2)} = 20.4$ y para el aluminio presenta un $\log K_{AlY} = 16.3$, como se observa, para el aluminio se tiene una constante de estabilidad muy baja, además -

en medio ácido no se favorece su formación, por lo que se obtiene un enmascaramiento selectivo para el Fe(III). La reacción que se lleva a cabo la representamos de la siguiente forma:



- NaCN Cianuro de sodio. Este ión CN^- que se produce forma complejos muy estables con el Fe(II) produciéndose la siguiente reacción:



el valor de pKa para el ácido cianhídrico (HCN) es -- aproximadamente 9.1 y por debajo de este valor de pH se desprende dicho ácido volátil y sumamente venenoso.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 MATERIAL

El material utilizado para realizar el tratamiento y extracción de la muestra, así como la preparación, almacenamiento y medición de las soluciones fué de vidrio - de borosilicato (Pyrex, Kimax, o IVA) . Algunas soluciones (pH alcalino) se almacenaron en recipientes de plástico.

APARATOS USADOS:

- Parrilla eléctrica
- pHmetro Corning 130
- Espectrofotómetro SPECTRONIC 20 , Bausch and Lomb.
- Embudos de separación de 125 ml Pyrex con llave de teflón.

III.2. PURIFICACION Y PREPARACION DE REACTIVOS

AGUA DEIONIZADA : resina Barnstead/ Sybron

ACIDO CLORHIDRICO 2N : C=36%, d=1.14, Técnica Química, S.A. Reactivo Analítico.

CLORURO DE AMONIO : P.M.=53.49 , Fórmula: NH_4Cl , Merck-Mexico, S.A. Reactivo Analítico

CLOROPORMO : P.M.=119.5 , Fórmula= $CHCl_3$, El producto comercial contiene 1% de etanol que se añade como estabilizador. Para purificarlo se agita dos o tres veces con un pequeño volumen (5%) de ácido sulfúrico concentrado, se lava con agua y se seca con cloruro de calcio o carbonato de potasio anhidro y se destila (P. eb. de $61^{\circ}C$ a 760 mmHg.).

ETILENDIAMINTETRAACETATO DISODICO(EDTA, COMPLEXONA) .P.M.=372.2, Laboratorios Laits, S.A. Reactivo Analítico.

HIDROXIDO DE AMONIO : P.M.=35 , Fórmula: NH_4OH , -
J.T. Baker Analyzed.

PEROXIDO DE HIDROGENO 30%: P.M.=34, Fórmula : -
 H_2O_2 , Técnica Química, Reactivo Analítico.

SOLUCION DE ACIDO ASCORBICO 5% (p/v): P.M.=176.13
Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{OH}$, Productos Químicos de Monterrey S.A.
Reactivo Analítico.

SOLUCION DE CIANURO DE SODIC 15% (p/v): P.M.=49,-
Fórmula: NaCN , Ferck-Mexico S.A. Reactivo Analítico.

SOLUCION DE 8-HIDROXIQUINOLINA al 5% en etanol.:
P.M.=145.15 , Fórmula: $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$. Disolver 2.5 g de 8-hi-
droxiquinolina en etanol destilado y diluir a 50 ml.

SOLUCION AMORTIGUADORA DE pH=10 ; Agregar 7g de --
cloruro de amonio a 56.8 ml de hidróxido de amonio y di-
luir a 100 ml con agua deionizada.

SOLUCION PATRON DE ALUMINIO : Se pesó 0.5001 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ y se aforó a 250 ml-.

Para determinar la concentración de aluminio, tomó una alícuota de 50 ml, a esa alícuota se le añadió 5 g de NH_4Cl , rojo de metilo, se calentó por espacio de 2 minutos y se agregó NH_4OH para precipitarlo, se filtró y calcinó obteniéndose un peso determinado de aluminio como Al_2O_3 . La concentración calculada resultó ser de 92 ppm. Posteriormente se hicieron las diluciones necesarias para trazar la curva estándar, las lecturas se realizaron en el Spectronic 20.

III.3 METODO

PREPARACION DE LA SOLUCION "B"

Se pesan 1.25 g de la muestra molida a 100 mallas pesándola a un crisol de platino adecuado(40 ml aprox.). Se le agregan sucesivamente 10 ml de $H_2SO_4(1:1)$, 1 ml de HNO_3 conc. y 20 ml de HF al 48%. Hay que agregar los ácidos con precaución, para evitar proyecciones en caso de estar presentes carbonatos.

Se pone el crisol en una parrilla de calor moderada

do evaporando hasta que empiecen a aparecer humos de SO_3 . Puede entonces subirse el calor, continuando la evaporación hasta que el residuo seco no desprenda más vapores sulfúricos. Esta operación conviene llevarla a cabo durante la noche.

Se pasa el crisol a un vaso de 250 ml conteniendo 200 ml de agua y 10 ml de HClO_4 al 72% y se coloca en una parrilla de bajo calor para que el residuo en el crisol se disuelva. Cuando la operación ha terminado se saca el crisol y se lava perfectamente por dentro y por fuera con el chorro de la piseta. La solución se enfría y se afora en matraz volumétrico a 250 ml.

TRATAMIENTO PREVIO A LA EXTRACCION.

De la solución "E" tomar una alícuota conteniendo entre 0.5 a 2.5 ppm de aluminio. Añadir ácido ascórbico y calentar la solución por dos minutos. Adicionar suficiente EDTA (1 g o 10 veces la cantidad del elemento que forma complejo con el EDTA) y agitar hasta que se disuelva.

Hacer alcalina la solución con solución amortiguadora de pH 10 y agregar cianuro de sodio (aprox. 10 veces el peso de todos los metales que reaccionan con el cianuro). Calentar lentamente a ebullición por tres minutos, enfriar a temperatura ambiente, añadir 1 ml de 8-hidroxiquinolina en solución alcohólica al 5% y reposar por una hora.

EXTRACCION

Después del tiempo de reposo añadir 10 ml de cloroformo, pasar a un embudo de separación, agitar por un minuto y reposar. Pasar la capa de cloroformo a un segundo embudo de separación, continuar la extracción con porciones de 5 ml de cloroformo hasta que el extracto esté descolorido, en la mayoría de los casos son suficientes dos extracciones.

Lavar la combinación de extractos de cloroformo por agitación de 25 ml de agua y drenar la solución de cloroformo a un embudo de separación limpio; lavar la fase acuosa con 5 ml de cloroformo, los cuales son añadidos al extracto principal de cloroformo, y descargar la fase acuosa.

Adicionar 25 ml de ácido clorhídrico 2N a la solución de cloroformo y agitar vigorosamente por un minuto drenar la capa de cloroformo a otro embudo de separación y agitar con 10 ml de HCl 2N. antes de tirar la fase orgánica.

A la solución ácida obtenida agregar 20 ml de agua oxigenada al 3% y unas gotas de rojo de fenol, y después de un minuto añadir solución amortiguadora de pH 10 hasta que el color del indicador cambie de amarillo a rojo. Por último extraiga el oxinato de aluminio con dos porciones de 10 ml de cloroformo agitando por un minuto, recolectar en un matraz volumétrico y aforar con cloroformo.

La medición se hace en un espectrofotómetro SPECTRONIC 20, a una longitud de onda de 390 mμ, calibrando el aparato con cloroformo puro. A las absorbancias de las muestras se les resta la absorbancia de un blanco que se preparó de la misma forma .

IV CURVA DE CALIBRACION Y RESULTADOS

Para la curva de calibración se prepararon una serie de 10 soluciones conteniendo : 0.0, 0.29, 0.58, 0.88, 1.177, 1.47, 1.76, 2.06, 2.35, 2.67 ppm de aluminio en un volúmen de 25 ml, las soluciones patrón fueron tratadas de la misma forma que las muestras y los resultados son los siguientes :

Concentración ppm	A
1.- 0.0	0.26
2.- 0.29	0.35
3.- 0.58	0.42
4.- 0.88	0.49
5.- 1.18	0.38
6.- 1.47	0.55
7.- 1.76	0.57
8.- 2.06	0.74
9.- 2.35	0.84
10.- 2.65	0.94

DETERMINACION DE ALUMINIO

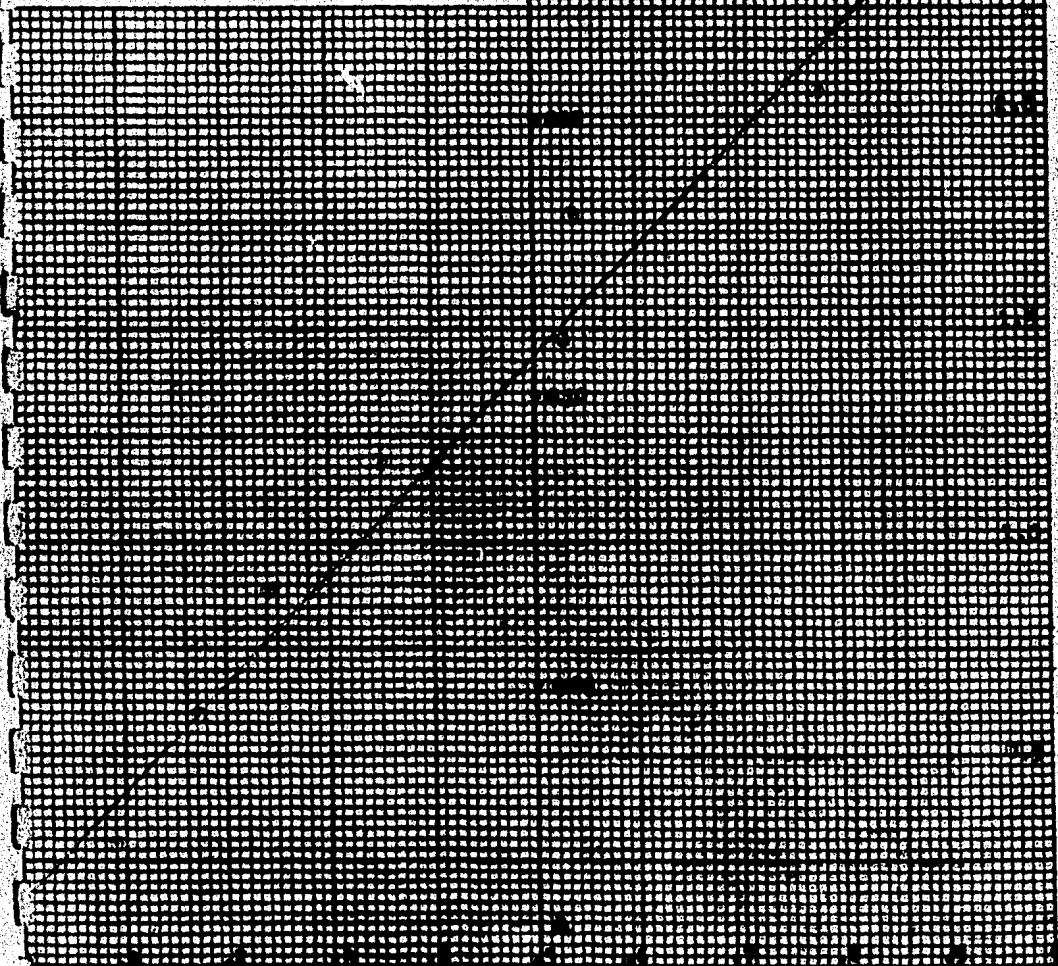
APARATO SPECTRONIC 20

CELDAS TIPO NUBINO λ 390 nm

REFERENCIA Se corrió testigo en

NOTAS cada tres lecturas.

FORMULA



R E S U L T A D O S

De acuerdo al método propuesto, las ocho muestras de rocas y minerales fueron tratadas obteniéndose los siguientes resultados :

Muestra	Nombre	% de Al_2O_3
1G-1	TALCO	1.46
1G-2	ARENA	0.435
1G-3	WOLLASTONITA	1.84
1G-4	BENTONITA	20.11
1G-5	GRANITO	16.06
1G-6	BASALTO	18.89
1G-7	CAOLIN	21.78
1G-8	OLIVINO	2.56

El contenido de Al_2O_3 que deben presentar las muestras anteriores debido a análisis previos con otros métodos son los siguientes:

Muestra	Nombre	Contenido de Al_2O_3 en %
1G-1	TALCO	0.85
1G-2	ARENA	0.29
1G-3	WOLLASTONITA	1.33
1G-4	BENTONITA	18.96
1G-5	GRANITO	12.53
1G-6	BASALTO	16.04
1G-7	CAOLIN	20.71
1G-8	OLIVINO	2.09

C Ó N C L U S I O N E S

En la determinación de aluminio en las ocho muestras, las absorbancias resultaron altas, por lo tanto los porcentajes de Al_2O_3 también fueron altos, por lo que infero:

- 1.-El elemento que más interfiere es el hierro y podría aumentar la absorbancia.
- 2.-El agente complejante no cumplió su función
- 3.-Es muy importante el control del tiempo de ebullición, reposo y el pH.

Debido a la dificultad que se presenta en las importaciones , a la crisis económica y a la escases de reactivos , no fué posible ampliar el método, por lo que éste trabajo puede considerarse preliminar para posteriores investigaciones. En la bibliografía revisada se mencionan derivados de la oxina en los cuales un hidrógeno es reemplazado en la posición 2 ó 7, por un grupo voluminoso, incrementando la selectividad; tales como: 8-hidroxiquinolina-5-ácido sulfónico; derivado halogenado de la oxina como el 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina; también la 8-hidroxiquinaldina es selectiva.

VI BIBLIOGRAFIA

REVISTAS :

1.- Claassen, A., Basting, L., Visser, J., A HIGHLY SELECTIVE PROCEDURE FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM WITH 8-HYDROXYQUINOLINE AND ITS APPLICATION TO THE DETERMINATION OF ALUMINIUM IN IRON AND STEEL. Anal Chim. Acta., 10, 373-85 (1954).

2.- Koeller, T. EXTRACTION AND COLORIMETRIC ESTIMATION OF CERTAIN METALS AS DERIVATIVES OF 8-HYDROXYQUINOLINE. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 346 (1943).

3.- Gentry, C.H.R., and Sherrington, L.C., THE DIRECT PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM WITH 8-HYDROXYQUINOLINE. The Analyst, 71, 432-8 (1946).

4.- Gentry, C.H.R., and Sherrington, L.C., EXTRACTION AND PHOTOMETRIC ESTIMATION OF SOME METALS WITH 8-HYDROXYQUINOLINE. The Analyst., 75, 17 (1950)

5.- Lacroix, S. PROPRIETES DES OXINATES D'ALUMINIUM DE GALLIUM ET D'INDIUM. SEPARATION DU GALLIUM PAR EXTRACTION PAR LE CHLOROFORME. Anal.Chim.Acta. 1, 260(1947).

6.- Irving, H., Ewart, J.A.D., and Wilson, J.T., THE ASSOCIATION CONSTANT OF 8-HYDROXYQUINOLINE. J. Chem Soc. 2672 (1949)

7.- Koeller, T., and Fundsack, F.L., DISTRIBUTION OF 8-QUINOLINOL BETWEEN WATER AND CHLOROFORM AS A FUNCTION OF pH. J. Am. Chem. Soc., 75, 2258 (1953).

8.- Kambara, T., and Hashitani, H. SOLVENT EXTRACTION OF ALUMINIUM OXINATE. Anal. Chem. 31, 567 (1959).

9.- Margerum, D.W., Sprain, W., and Banks, C.V. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM IN THORIUM. Anal. Chem. 25, 249(1953).

10.- Kassner, J.L., Ozier, N.A., COLORIMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM IN IRON ORE AND STEEL. Anal. Chem. 23, 1453-5 (1951).

11.-Wiberley, S.E., and Basset, J.G., Anal. Chem., 21, 606 , (1949).

12.-Linnell, R.H. and Raab, F.H., COLORIMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM 8-QUINOLINOLATE IN CHLOROFORM. Anal. Chem. 33, 154 (1961).

13.-SOME SOLVENT EFFECTS ON THE SOLVENT EXTRACTION OF 8-QUINOLINOL. Ta-lanta, Vol. 14, 864-69 (1967).

14.-Que Hee, Shane S., Boyle, J. and Finelli, V.N., SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FREE OF MATRIX EFFECTS FOR SENSITIVE QUANTITATION OF ALUMINIUM. Chem. Abst., 91, 145319z, - (1979).

15.-8-HYDROXYQUINOLINE. Journal of Chem. Ed., 268, 19..

16.-Stary, J. SOLVENT EXTRACTION OF METAL OXINATES. Anal. Chim. Acta., 28, 135, (1963).

17.-Irving, H.M., Williams, R.J.P., J. Chem. Soc. 1841 , (1949)

18.--Morrison, G.H. ROLE OF EXTRACTION IN CHEMISTRY. Anal. Chem. 22, 1388, (1950).

19.--Craig, L.C. EXTRACTION, Anal. Chem. 21, 41, (1951), Anal Chem. 24, 66 (1952)., Anal. Chem 28, 723-9 (1956).

LIBROS ;

20.--Sandell, E.B. COLORIMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF METALS . 3th. ed. John Wiley & Sons, U.S.A. (1959).

21.--Sandell, E.B. & Onishi, H. PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF METALS. 4th. ed. John Wiley & Sons. U.S.A. pag. 415-448.(1978).

22.--Vogel, A. TEXT-BOOK OF PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY, Longman Group Limited, London, 267-8, 1302-3,(1978).

23.--Snell, F.D. COLORIMETRIC METHODS OF ANALYSIS, Vol.I INORGANIC. 3th. ed. N.Y. Van Nostrand. U.S.A.(1948).

- 24.--Walton, H.F. PRINCIPLES AND METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS. 2th. ed. Prentice Hall Inc. N.Y. pag 94-8, (19)
- 25.--Welcher F.J. ORGANIC ANALYTICAL REAGENTS, Vol. 1 - pag. 264 (1947).
- 26.--Clifford, C.L., Encycl. Ind. Chem. Anal. 5, 199-258. (1967).
- 27.--Kolthoff, I.M. and Elving, P.J. TREATISE ON ANALYTICAL CHEMISTRY, Part. II, Vol. 4, Wiley, N.Y. (1966).
- 28.--Feigl, F. SPOT TEST. Vol. I, Elsevier, Amsterdam (1954)
- 29.--Bailar, J.C. Sir Ronald Nyholm, Trotman-Dickenson. -- COMPRENSIVE INORGANIC CHEMISTRY, Ed. Board, Pergamon Press. 1973. pag. 1003.
- 30.--Freiser, H. Morrison, G.H. SOLVENT EXTRACTION IN ANALYTICAL CHEMISTRY, N.Y. John Wiley & Sons. (1957).
- 31.--Charlot, G. Bezier, D. QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS Capt. XIII. London Methew (1957).

- 32.-Barry, L. Karger. Lloyd, R. Snyder. et al. AN INTRODUCTION TO SEPARATION SCIENCE. John Wiley (1973).
- 33.-DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS. 4a. ed. Oxford University Press. N.Y.(1965).
- 34.-Obregon Perez, A. METODOS DE ANALISIS QUIMICO DE ROCAS Y MINERALES SIMILARES. Instituto de Geologia, México (1977)
- 35.- Cotton A.F. and Wilkinson G.P.R.S. QUIMICA INORGANICA AVANZADA. Traducción. 2a. ed. ed. Limusa. Mexico - 467.(1966).
- 36.-MARTELL & CALVIN . CHEMISTRY OF THE METAL CHELATE COMPOUNDS. 1th. ed., Prentice-Hall., U.S.A. (1952).

Plaza de la Constitución 159 (Las Plazas) Querétaro, Gto.

Rep. de Perú 115 Acc. 1
Tel. 526-89-23

México 1, D. F.

TESIS CRUZ

CALIDAD Y ECONOMIA

León, Gto.

Héroes de la Independencia No. 243
Tel. 4-11-58

Dr. Liceaga 147
Tel. 6-62-68

Irapueto, Gto.