

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

27

**VALORACION DE FOSFATOS, SILICATOS,
BORATOS, SULFATOS, SODIO Y POTASIO
EN DETERGENTES EN POLVO**

BERTA ALICIA FUKUTAKE BOLIO

Q U I M I C O

1 9 7 9



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TESIS 1979

NO. 124

FECHA _____

PROC. _____

VALORACION DE FOSFATOS, SILICATOS,
BORATOS, SULFATOS, NITRATOS Y FOSFIDRIL
EN POLVO



HERTA ALICIA FURUKAWA BOLTON

O U T M T C O T

1078

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROF. FRANCISCO FERNANDEZ N.
VOCAL: PROF. CARLOS ROMO M.
SECRETARIO: PROF. PEDRO VILLANUEVA
PRIMER SUPLENTE: PROFA. RAQUEL MARIEL H.
SEGUNDO SUPLENTE: PROF. RODOLFO SAMANO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA
LABORATORIO NACIONAL DE SSA. Y FAC. DE QUIMICA

SUSTENTANTE

BERTA ALICIA FUKUTAKE BOLIO

ASESOR DEL TEMA

Q. PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ

A MIS PADRES

SR. LUIS FUKUTAKE S.

Y

SRA. ALICIA BOLIO DE FUKUTAKE

Por su comprensión, su apoyo y su fe,
mi eterno agradecimiento.

A MIS HERMAS Y CUÑADOS:

CRIS Y RICARDO

ANITA Y JUAN

Con cariño por su desinteresada ayuda
y orientación.

A MIS SOBRINOS

CRISTY, JUAN JOSE Y MARIO

PARA RICARDO CON AMOR

En agradecimiento por su ayuda y su apoyo para que
el presente trabajo llegará a su culminación.

A MIS ABUELITAS, TIOS, PRIMOS, SOBRINOS, MAESTROS, AMIGOS
Y PARA TODOS AQUELLOS QUE DE ALGUNA MANERA ME BRINDA-
RON SU APOYO, SU CONFIANZA Y SUS SABIOS CONSEJOS.

AGRADEZCO AL LABORATORIO NACIONAL DE SSA. POR LA
COOPERACION Y FACILIDADES QUE ME PROPORCIONARON
PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

CON ESPECIAL RECONOCIMIENTO
A LA SRA. PROFESORA.
Q.F.B. RAQUEL MARIEL H.

VALORACION DE FOSFATOS, SILICATOS, BORATOS, SULFATOS, SODIO
Y POTASIO EN DETERGENTES EN POLVO .

INDICE GENERAL.

Agradecimiento	Pág.
Prólogo	3
 <u>Capítulo I "Introducción"</u>	
Generalidades sobre los Detergentes	6
Teoría sobre Espectrofotometría y Fotometría de Flama	16
Características de la Determinación de Fosfatos	45
Características de la Determinación de Silicatos	48
Características de la Determinación de Boratos	51
Características de la Determinación de Sulfatos	54
Características de la Determinación de Sodio y Potasio.	55
 <u>Capítulo II "Parte Experimental"</u>	
Determinación de Fosfatos por el Método del Vanado-molibdato de Amonio.	
a) Técnica	58
b) Resultados	60
c) Gráficas	62

Determinación de Silicatos por el Método del Azul de Heteropoli

- a) Técnica 64
- b) Resultados 66
- c) Gráficas 69

Determinación de Boratos por el Método del Ac. Carmínico

- a) Técnica 72
- b) Resultados 74
- c) Gráficas 77

Determinación de Sulfatos por el Método Turbidimétrico

- a) Técnica 78
- b) Resultados 79
- c) Gráficas 82

Determinación de Sodio y Potasio por el Método Fotométrico de Flama.

- a) Técnica 84
- b) Resultados 88
- c) Gráficas 90

Capítulo III "Conclusiones" 93

Capítulo IV Bibliografía 98

PROLOGO

Es muy importante e interesante tratar el tema de Detergentes ya que es considerado mundialmente como un problema de contaminación de las aguas superficiales y en cierta parte, de las aguas subterráneas; siendo un problema que asume características de seriedad, ya que la contaminación del agua no sólo puede afectar la salud humana, sino que también invalida parcial o totalmente el aprovechamiento múltiple, sucesivo, de éste vital recurso.

El siguiente estudio tiene como objetivo principal determinar o cuantificar algunos de los componentes en los detergentes sintéticos, para que en estudios e investigaciones posteriores, se desarrollen temas que amplíen y profundicen los aspectos y características que se presentan en este campo.

El Capítulo I contiene brevemente características de los detergentes como productos de limpieza; teoría sobre: colorimetría, espectrofotometría, fotometría de emisión y turbidimetría.

Generalidades sobre los métodos utilizados para las determinaciones de: fosfatos, silicatos, boratos, sulfatos, sodio y potasio.

Capítulo II se concreta a la parte experimental dando técnicas, resultados obtenidos y gráficas.

El Capítulo III se anotan las conclusiones a las que se llegó a lo largo del trabajo.

El Capítulo IV contiene las fuentes bibliográficas de las cuales se tomaron notas y técnicas para llevar a cabo este trabajo.

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N .

GENERALIDADES SOBRE DETERGENTES. -

Desde 1945 una gran variedad de detergentes sintéticos fueron aceptados como sustitutos del jabón y hasta ahora son los productos de limpieza más populares, tanto en usos domésticos como industriales.

La detergencia es en general, el efecto intensificado de un baño causado principalmente por el agente especial llamado detergente, que actúa sobre una superficie produciendo humectación, dispersión, penetración y detergencia; para solubilizar sustancias normalmente insolubles. Las superficies a limpiar pueden variar sin limitación pueden ser lisas, planas, corrugadas o más complejas como un tejido. También debe tomarse en cuenta la capacidad de la superficie para mojarse ya que pueden ser hidrofílicas como el vidrio o la madera o hidrófobas como son la pintura, metales, telas enceradas, etc.

Otro de los factores de la detergencia es la suciedad o mugre que puede consistir en una sola fase sólida o líquida o de dos o más fases mezcladas unas con otras y dispuestas en diferentes lugares de la superficie a limpiar.

En general todos los detergentes presentan una cadena polar alifática que es hidrofílica (soluble) y una parte aromática que se caracteriza por ser hidrofóbica (oleofílica) y a ésta dualidad en la molecular del detergente se deben las propiedades humectantes, dispersantes y emulsificantes de los detergentes. Por lo tanto se puede decir que el éxito de la detergencia depen-

de en primer lugar de la naturaleza del sistema, ésto es, de la composición y de las reacciones físico-químicas entre la superficie, la suciedad y el baño.

Un detergente está formado por un 20 a 30% de producto activo y un 80 a 70% de aditivos que aumentan sus propiedades.

Los aditivos más comunes son: sulfato de sodio, silicatos de sodio, boratos de sodio y carbonatos de sodio o potasio, carboximetilcelulosa sódica alcohol laurico, y algunos otros aditivos orgánicos que no poseen actividad de superficie.

Otros factores que intervienen para que se lleve a cabo la reacción de limpieza son factores que afectan a la interacción físicoquímica, y estos son: la temperatura el p^H , el grado de agitación mecánica y la duración del tratamiento; se han hecho estudios sobre la composición de la suciedad contenida en numerosas superficies, pero es tan compleja la naturaleza de la suciedad que no se ha podido tener una respuesta exacta y general para poderla tratar. Como ejemplo tenemos que es diferente la composición de la suciedad en ropa a la que se encuentra en alfombras, automóviles, utensilios de cocina, máquinas industriales, etc., con esto es imposible decir que un detergente es bueno o malo sin tener especificado el sistema de lavado.

Por todo lo mencionado se puede ver que son muchos los factores que intervienen conjuntamente con la composición molecular de un detergente. Muchos investigadores en el campo han hecho estudios sobre como influyen en

diferentes superficies los diferentes componentes de los detergentes, dando lugar a que se tenga que hacer una clasificación de los detergentes según:

- 1 .- Su composición química. - (jabonosa, sintéticas, alcalinos)
- 2 .- El estado físico. - (líquido, polvo, barras, etc.)
- 3 .- La aplicación de los detergentes a diferentes superficies.

Según esta clasificación se distinguen detergentes para limpiar productos textiles y materias fibrosas; detergentes para limpiar superficies duras como metales, objetos de cerámica, plásticos, materiales de vidrio, etc., y detergentes para la piel y el pelo de humanos, aunque estos últimos son clasificados como cosméticos.

COMPONENTES DE LOS DETERGENTES Y FUNCIONES DE TALES SUSTANCIAS. -

El detergente como ya se dijo es una mezcla de varios componentes y cada uno de ellos tiene o realiza una función específica.

Los diferentes componentes se pueden clasificar de la siguiente manera:

- 1 .- Surfactantes. - Grupo que contine sustancias sintéticas de superficie activa.
- 2 .- Sales, Ácidos y Bases Inorgánicas. - A éstos componentes se les lla-

ma coadyuvantes si contribuyen en la detergencia y si no, se les llaman diluyentes o rellenos (carga).

- 3 . - Reforzadores Orgánicos, Vigorizadores o aditivos que aumentan la detergencia, el poder espumante, el poder emulsificante o el efecto dispersor de la composición de las partículas de suciedad.
- 4 . - Aditivos para fines especiales. - Como sustancias de blanqueo, sustancias que dan brillo, bactericidas emolientes, sustancias que modifican o mejoran la forma física o la estabilidad del detergente.
- 1 . - Surfactantes. -

La mayoría de las numerosas clases de surfactantes se han usado como ingredientes de los detergentes, aparte de su actividad limpiadora, éstos se agregan a las formulaciones para aumentar los efectos humectantes o espumantes, o para llenar otras funciones específicas, por ejemplo los surfactantes catiónicos se utilizan como bactericidas en los detergentes sanitarios, o para producir efectos especiales en el acabado de la superficie limpiada.

Los surfactantes más usados como ingredientes limpiadores primarios, son surfactantes aniónicos y como ejemplo tenemos:

- a) Jabones de ácidos grasos (Ac. de Colofonia y Ac. de Pino).
- b) Alquilarenosulfonatos.

c) Sulfatos alquílicos.

d) Esteres ácidos de cadena larga derivados del polietileno-glicol.

2 . - Sales, Bases y Acidos Inorgánicos. -

La cantidad total de sales inorgánicas y alcalis usados en la elaboración de los detergentes es mucho mayor que la de los surfactantes orgánicos, de aquí la importancia como componentes de los detergentes.

Entre los componentes inorgánicos encontramos una variedad de compuestos que por separado o conjuntamente, actúan en la reacción de la detergencia.

Los componentes inorgánicos pueden nombrarse en forma general como: alcalis, fosfatos, silicatos, sales neutras solubles, ácidos y coadyuvantes inorgánicos insolubles.

Entre los alcalis encontramos la sosa cáustica (hidroxido de sodio (Na OH) que ayuda en el lavado mecánico de vidrio y en la limpieza de metales. El carbonato de sodio (Na_2CO_3) y el borato de sodio (borax) que sustituyen al carbonato sódico anhídrido, cuando se desea que el detergente tenga un pH bajo.

La mayoría de los álcalis no secuestran los iones de metales pesados mantienen elevado el pH e imparten buen efecto de limpieza a materiales de vidrio, cerámica y porcelana.

Los fosfatos son componentes de mucha importancia ya que dependiendo del tipo de fosfato que se use en la formulación de un detergente le dará propiedades en la acción de limpieza.

Entre los fosfatos encontramos: el fosfato trisódico (Na_3PO_4) que es el componente principal de los detergentes para limpiar superficies duras, precipita los iones de metales pesados, pero no los secuestra en el sentido de formar quelatos solubles.

El pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) es uno de los coadyuvantes y detergentes primarios más importantes para limpiar telas y tiene gran actividad como: secuestrador, suspensor y limpiador, de la grasa.

El trifosfato sódico (tripolifosfato sódico $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Este también es un coadyuvante de los más usados, al igual que el pirofosfato es destinado para lavado de telas. Su actividad de suspensión y secuestro es mayor que la del pirofosfato y tetrasódico su p^{H} es más bajo, por su excelente acción secuestradora, se usa mucho en los detergentes para lavar utensilios de cocina.

Los fosfatos vitreos (hexametafosfato sódico) son también potentes agentes de suspensión y de secuestro, tienen un p^{H} bajo que varía entre 6 y 7 y cuando se calientan en solución acuosa se transforman en ortofosfatos y pirofosfatos.

Los fosfatos de potasio, particularmente el pirofosfato tetra potásico,

son considerablemente más solubles que los fosfatos análogos del sodio y debido a esta propiedad son de más uso en las preparaciones de los detergentes líquidos.

Los silicatos desde hace mucho tiempo se usaban en las fórmulas de jabones para lavanderías. En las muchas formas en que se fabrican los silicatos sódicos, la especificación más importante es la relación $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en el producto. Según el valor de esta relación, los silicatos de sodio comerciales se llaman Orto, Meta y Sesquisilicatos.

El más alcalino es el ortosilicato; su fórmula es $\text{Na}_4\text{Si O}_4$. El Meta Silicato $\text{Na}_2\text{Si O}_3$.

Los Orto, Meta y Sesquisilicatos son compuestos cristalinos una serie de silicatos sódicos solubles en el agua que son menos alcalinos que el meta-silicato. En estado sólido tienen aspecto vitreo y reciben el nombre de vidrio soluble.

El metasilicato es el ingrediente limpiador más importante en los productos que se utilizan para lavar platos. Los silicatos del tipo de vidrio soluble son inhibidores efectivos de la corrosión y reducen notablemente la acción corrosiva que tienen los surfactantes sobre el aluminio, latón y otros metales que se usan en las máquinas lavadoras. Es por ésta razón que se emplean extensamente en las formulaciones de los detergentes para lavado de ropa y platos en lavadoras.

Las sales neutras solubles. - Se usan en las formulaciones de los detergentes como diluyentes y como coadyuvantes. En realidad el sulfato de sodio (Na_2SO_4) actúa como un excelente diluyente y como compuesto de normalización, además reduce la concentración micelar ocasionada por los surfactantes orgánicos y en consecuencia disminuye la concentración necesaria para efectuar un buen lavado.

Los ácidos algunas veces se agregan a los detergentes con el fin de disolver o aflojar la mugre que está muy adherida; el ácido fosfórico y el ácido clorhídrico se usan para lavar equipos de lechería, el Ac. sulfúrico se usa en detergentes para el decapado de los metales; los ácidos también son usados para controlar el pH de los detergentes que deben tener un pH notablemente menor de 7.

Coadyuvantes Inorgánicos Insolubles. - Las arcillas se usan como ingredientes de preparaciones para lavado, cuando el agua tiene pocos sólidos disueltos, las suspensiones de arcilla tienen marcado efecto detergente en las telas ordinarias; la bentonita es un excelente emulsificador y suspensor.

3.- Reforzadores Orgánicos. -

Algunos aditivos orgánicos que no poseen actividad de superficie aumentan la detergencia y otras buenas propiedades de las preparaciones limpiadoras, generalmente las formulaciones sólo tienen pequeñas cantidades de éstos aditivos, que son incorporados para una o más de las siguientes funcio-

- 
- a) Disminuir el redepósito de la mugre en el substrato cuando se encuentra en el baño limpiador.
 - b) Secuestrar iones de metales pesados
 - c) Aumentar el poder espumante.
 - d) Aumentar solubilidad
 - e) Modificar la forma física del detergente.

La carboximetil celulosa sódica (NaCMC) es la mejor sustancia que mantiene en suspensión la mugre y evita el redepósito de ésta.

Entre los agentes secuestradores de metales pesados, las sustancias más empleadas en las formulaciones de los detergentes son el ac. Etileno Diamino Teatraacético (EDTA) y sus sales.

Normalmente los formadores de espuma y los estabilizadores se encuentran en los surfactantes como subproductos o impurezas, pero también se pueden agregar en forma controlada para obtener los efectos deseados. El alcohol laurico libre, aumenta el poder espumante del laurilsulfato.

Los compuestos solubilizantes más usados en los detergentes que contienen alquilbencensulfonatos, son los xilenosulfonatos. Son compuestos baratos y son conocidos como compuestos hidrotrópicos. (Que disuelven las sustancias insolubles en el agua).

4.- Aditivos para fines especiales. -

En algunas ocasiones se emplean dos o más surfactantes con el fin

de aumentar el poder limpiador.

Se pueden agregar agentes de blanqueo óptico o abrillantador, éstas sustancias son colorantes que no absorben o no reflejan normalmente la luz de la región visible del espectro; no obstante, cuando la tela en la que se ha depositado un colorante de esta clase, se expone a la luz solar, fluoresce en la región azul-violeta y da un aspecto de mayor blancura.

Se usan compuestos orgánicos heterociclicos para impedir la corrosión y el empañamiento de los materiales metálicos por las soluciones detergentes.

Con todo lo antes citado, podemos ver que son varias las condiciones que rigen el éxito, de un detergente en las diferentes operaciones de limpieza; y el preparador de la fórmula debe tomar en cuenta las condiciones en que será aplicado el detergente.

CONCEPTOS FUNDAMENTALES, DEFINICIONES Y LEYES QUE RIGEN
A LA ESPECTROFOTOMETRIA.

La radiación electromagnética es una forma de energía que puede ser descrita en función de sus propiedades ondulatorias. En contraste con las ondas sonoras, las ondas electromagnéticas se mueven a velocidades enormes y no requieren la existencia de un medio soporte para su propagación. Son ejemplo de radiaciones electromagnéticas la luz visible, los rayos X, la luz ultravioleta, la luz infrarrojo, etc. Todos estos tipos de radiaciones se semejan en que muchos de sus efectos tienen explicación, suponiendo que están constituidos por perturbaciones eléctricas y magnéticas y su carácter energético que se propagan con la velocidad de la luz. Es por esto conveniente pensar en la energía radiante, como un movimiento de onda continuo. (fig. # 1)

Ya que el carácter ondulatorio de la luz se basa en el hecho de que se puede medir, su longitud de onda.

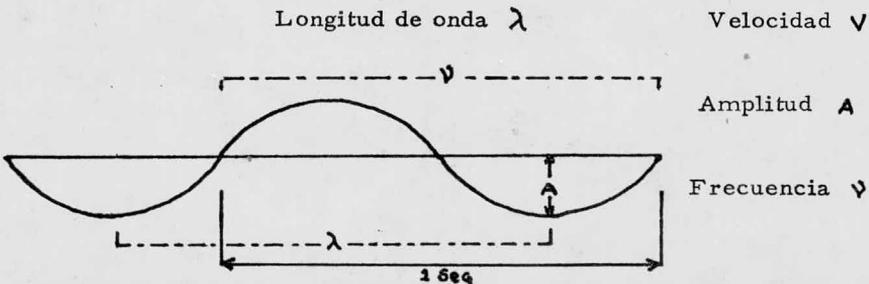


Fig. # 1.- Diagrama Esquemático que demuestra la longitud de una onda, amplitud, frecuencia y velocidad de una onda.

La longitud de onda de un haz de radiación electromagnética es la distancia lineal atravesada por una onda completa.

La frecuencia ν es el número de ondas que pasan por un punto dado en un segundo. La velocidad de una onda describe la distancia atravesada en un segundo. La velocidad varía con el medio a través del cual pasa la radiación; ésta tiene un valor de 3×10^{10} cm/seg., cuando se mide en el vacío.

La frecuencia se obtiene de la relación:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Ecuación # 1

La energía de un fotón es variable y depende de la frecuencia o de la longitud de onda, de la radiación. La relación entre la energía E de un fotón y la frecuencia ν , está dado por la relación:

$$E = h \nu$$

Ecuación # 2

en donde h es la constante de Plank y tiene un valor numérico de 6.62×10^{-27} erg. seg. la expresión equivalente implicando la longitud de onda es:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación # 3

Cuando un rayo de luz blanca atraviesa un vaso de agua pura no sufre modificación; pero si al agua se le añade permanganato de potasio, la luz que emerge es violeta, la solución de permanganato permite el paso de

la luz azul y roja, pero absorbe los demás colores del rayo incidente. Este es un ejemplo de interacción entre energía radiante y materia, la energía radiante era luz visible y por tanto la absorción se observa directamente. Sin embargo, la absorción de radiación, se puede producir en todo el intervalo de energía radiante. Para la mayor parte del intervalo, el ojo humano no posee la sensibilidad suficiente como para detectar la absorción que se produce. La absorción de energía se ajusta a unas reglas perfectamente determinadas, sobre las longitudes de onda absorbidas y la cantidad de absorción. Así pues, el objeto de la Espectroscopía es la interacción entre energía y materia.

Espectro Electromagnético.

El espectro electromagnético cubre un inmenso intervalo de longitudes de onda. La figura No. 2 representa las principales divisiones del espectro, con respecto a la naturaleza de los cambios ocasionados por la radiación. Observandose que la escala de la longitud de onda no es líneal. Las áreas individuales de la espectroscopía fueron desarrolladas muy independientemente unas de otras lo que explica la falta de un juego de consistencia de unidades.

Observar que la porción percibida por el ojo humano es verdaderamente muy pequeña, las radiaciones como los rayos gama y las ondas de radio son también radiaciones electromagnéticas, difieren solamente de la luz visible en su longitud de onda y por tanto en su energía.

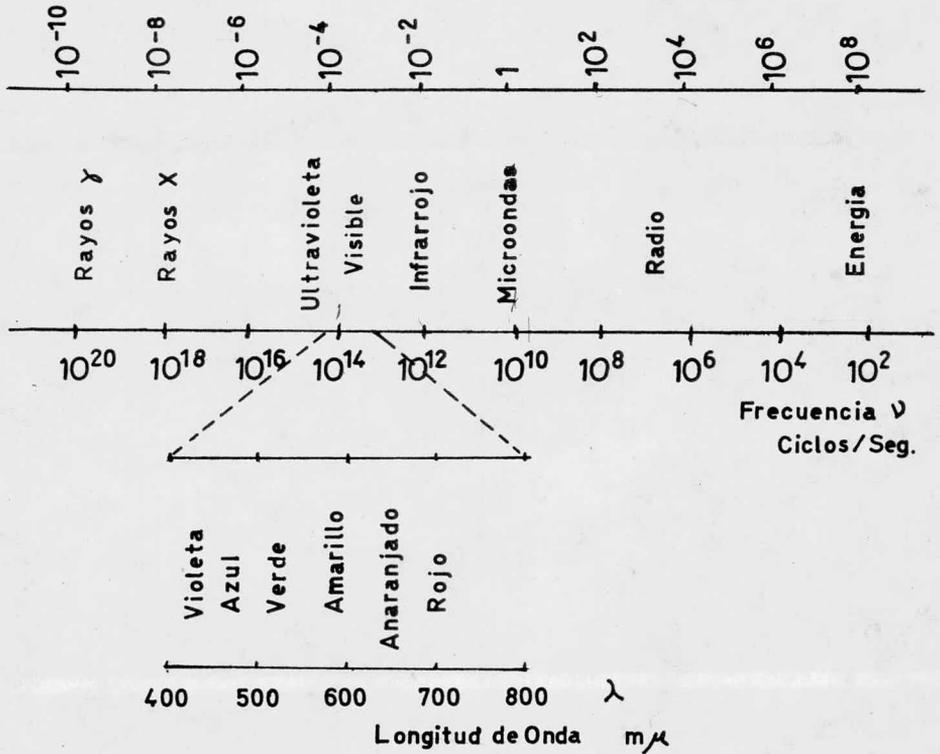


Fig. # 2 Diagrama Esquemático del Espectro Electromagnético

INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA

Cuando la radiación pasa de un vacío a la superficie de una porción de materia, el vector de la radiación actúa recíprocamente con los átomos y moléculas del medio. No obstante, la naturaleza de la acción mutua puede variar según las propiedades de la materia. Como consecuencia la radiación puede ser transmitida, absorbida, reflejada o dispersada.

Si la intensidad de la luz incidente es I_o , la de la luz absorbida I_a , la de la transmitida I_t y la de la luz reflejada como I_r , se tiene que:

$$I_o = I_a + I_t + I_r \quad \text{Ecuación \# 4}$$

Para interfaces aire/vidrio, que son las que se tienen al efectuar las determinaciones con cubetas de vidrio, un 4% de la luz incidente I_o se refleja; en la mediación, se puede eliminar I_r empleando una cubeta de comparación similar, y en tal caso se tiene que:

$$I_o = I_a + I_t \quad \text{Ecuación \# 5}$$

En 1970 Lambert investigó la relación entre la intensidad incidente y la transmitida; en 1852 Beer estudió la absorción de la luz por las soluciones. En estas dos leyes se basan la espectrofotometría y la colorimetría.

La ley de Lambert establece que cuando pasa luz monocromática por un medio transparente, la disminución de la intensidad con el espesor del medio es proporcional a la intensidad de la luz, lo que equivale a decir que la intensidad de la luz transmitida disminuye exponencialmente al aumentar arítmicamente el espesor del medio absorbente, o que, espesores iguales de un mismo medio absorben la misma fracción de la luz incidente.

La relación entre la intensidad de la radiación emergente y la radiación inicial recibe el nombre de transmitancia, cuya expresión matemática es:

$$T = \frac{I_t}{I_o} \quad \text{Ecuación \# 6}$$

si en lugar de estudiar el fenómeno en términos de la cantidad de luz transmitida, se estudia la cantidad de luz absorbida, se obtiene una relación de forma distinta. Supongamos que una solución de concentración unidad y de 1 cm. de espesor absorbe el 50% de la radiación de longitud de onda λ que incide sobre ella, entonces tenemos:

$$\frac{I_t}{I_o} = \frac{50}{100} \quad \text{Unidades} \quad \text{Ecuación \# 7}$$

si se coloca detrás de la primera una segunda solución (ver fig. # 3) de 1 cm. de espesor y que absorbe también 50%, sólo 50 unidades de luz inciden sobre ella y por tanto, emergen 25 unidades. La relación es logarítmica y viene dada por:

$$\begin{aligned} A &= \log. 10 \frac{I_o}{I_t} = - \log T = \\ &= \log. 10 \frac{I_o}{I_t} = - \log \frac{I_t}{I_o} \end{aligned} \quad \text{Ecuación \# 8}$$

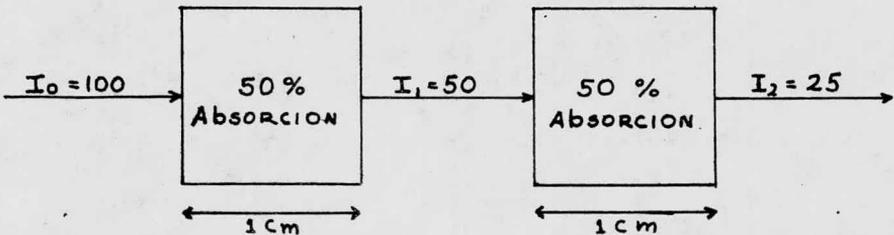


Fig. # 3 Absorción de Radiación por dos Células. (Celdas)

La ecuación # 8 constituye la base de la ley de Lambert. Para una solución de concentración unidad la relación puede ponerse:

$$A = ab \quad \text{Ecuación \# 9}$$

donde a es la absorptividad del líquido y b la longitud del recorrido óptico.

La relación mutua de éstas expresiones es: (ecuación # 8 y 9).

$$\begin{aligned} A = ab &= -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0} = & \text{Ecuación \# 10} \\ &= \log \frac{I_0}{I_t} \end{aligned}$$

luego:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = ab \quad \text{Ecuación \# 11}$$

entonces tenemos:

$$\frac{I_0}{I_t} = 10^{ab} \quad \text{Ecuación \# 12}$$

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-ab}$$

o bien

$$I_0 = I_t \cdot 10^{ab}$$

cada una de éstas relaciones es una expresión matemática de la ley de Lambert e indican que la cantidad de luz absorbida depende de la absorptividad del líquido y de la longitud del trayecto óptico a través de la solución, en el supuesto de que la longitud de onda y la muestra permanezcan constantes.

Ley de Beer. - En 1852 Beer estudió la influencia de la concentración

de la solución, del constituyente coloreado en la transmitancia y la absorbancia de la luz al pasar por un líquido y encontró que existe la misma relación entre transmitancia y concentración que encontró Lambert entre la transmitancia y el espesor de la capa. Es decir, la intensidad de un haz de luz monocromática disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente la concentración de la sustancia absorbente.

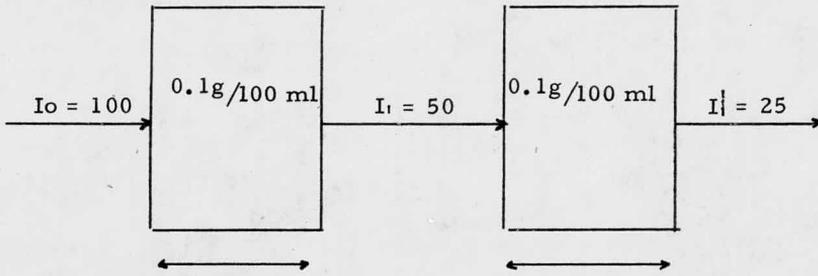


Fig. # 4.- Relación entre Transmitancia y Concentración.

Consideremos un dispositivo óptico como en la fig. # 4 donde la radiación incidente I_0 es de 100 unidades, la emergente, I_1 es 50 y la conc. de la solución es 0.1 g. por 100 ml. Si se coloca un segundo recipiente similar en el trayecto de la luz que emerge, la intensidad de la radiación emergente o transmitida que sale de éste último, es decir de 25 unidades. Si se cambian las condiciones, de tal manera que el primer recipiente contenga todo el material absorbente, es decir que la concentración sea de 0.2 g. por 100 ml. al medir la radiación que emerge se obtiene un valor de 25 unidades (ver fig. # 5).

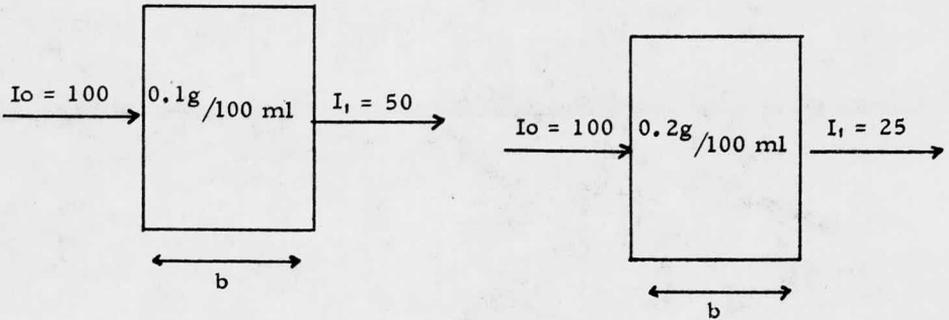


Fig. # 5.- Relación entre Concentración y Transmitancia.

En consecuencia para un trayecto óptico dado, la absorbancia vendrá dada por:

$$A = ac \quad \text{Ecuación \# 13}$$

donde

A = absorbancia

a = absortividad de la muestra

c = concentración del material absorbente

al igual que antes (en la ecuación # 10) la relación es:

$$A = ac = -\log T = \log \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad \text{Ecuación \# 14}$$

$$\log \frac{I_0}{I_t} = ac; \quad \frac{I_0}{I_t} = 10^{ac} \quad \text{Ecuación \# 15}$$

$$I_t = I_0 10^{-ac} \quad \text{ó} \quad I_0 = I_t 10^{-ac} \quad \text{Ecuación \# 16}$$

siendo ésta la ecuación a la que llegó Beer y muestra la relación entre la absorbancia y la concentración, para una longitud de onda y espesor dados.

LEY DE LAMBERT Y BEER.-

La combinación de las dos leyes permite escribir:

$$A = abc = \log T = - \log \frac{I_t}{I_o} = \log \frac{I_o}{I_t} \quad \text{Ecuación \# 17}$$

de donde:

$$\log \frac{I_o}{I_t} = abc \quad \frac{I_o}{I_t} = 10^{-abc} \quad \text{Ecuación \# 18}$$

o bien:

$$I_t = I_o 10^{-abc} \quad \text{y} \quad I_o = I_t 10^{abc} \quad \text{Ecuación \# 19}$$

Estas expresiones muestran que existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de una solución dada, suponiendo constantes la longitud del trayecto óptico y la longitud de onda. Conociendo la relación de I_t/I_o se puede determinar la absorbancia y con ella calcular la concentración de la solución o material absorbente.

La longitud del paso óptico generalmente se expresa en centímetros y la concentración se puede expresar en gramos/litro ó moles/litro.

Cuando la concentración se expresa en g/l. la absortividad se expresa por (a) y cuando se expresa en moles por litro recibe el nombre de absortividad molar y se representa por ϵ

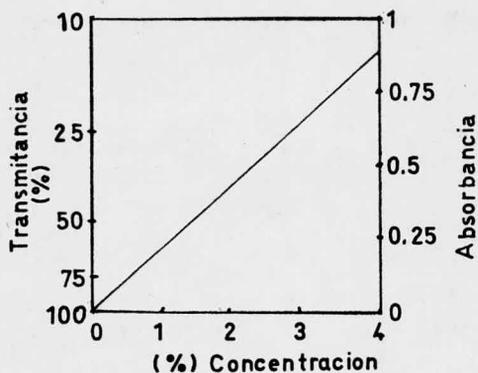


Fig. # 6.- Curva de calibrado de un compuesto que representa la ley de Lambert y Beer.

DESVIACIONES DE LA LEY DE LAMBERT Y BEER.-

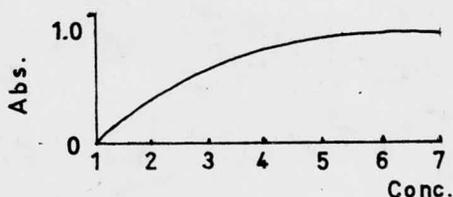


Fig. # 7.- Desviación de la ley de Lambert y Beer

En la figura anterior (fig. # 7) se pone de manifiesto la desviación de la linealidad en la relación entre concentración y absorbancia. Tales desviaciones pueden ser debidas a impurezas, que fluorescen o absorben a la longitud de onda utilizada. Estas interferencias dan errores en la me-

dición de la radiación que atraviesa la muestra; cuando la concentración de la impureza varía de una muestra a otra; cuando el material objeto de estudio se encuentra en equilibrio químico con otros compuestos presentes en la muestra. Al aumentar la concentración, el equilibrio puede desplazarse provocando una variación en la concentración del compuesto que se está estudiando y la consiguiente desviación en la relación absorbancia/concentración.

Otra fuente de error es la rendija óptima utilizada en el aparato; si la anchura es excesiva, puede pasar radiación de longitud de onda ligeramente mayor o menor que la deseada, y que incidirá sobre el detector.

Otras causas de error son la dimerización del compuesto y su interacción con el disolvente. También pueden presentarse desviaciones cuando no se emplea luz monocromática. Muchos compuestos coloridos son sensibles a la concentración de iones hidrógeno, es decir al pH, por lo que en las determinaciones colorimétricas de muchas sustancias es necesario el estricto control del pH. Además de los errores objetivos, existen los errores por apreciación o visuales, que, se deben a que el ojo humano es más sensible a algunos colores que a otros y a que una observación y comparación prolongada, disminuye la capacidad del químico y puede dar lugar a errores en la medición.

Por todo lo anterior mencionado una de las principales aplicaciones de la ley de Lambert y Beer es la construcción de curvas de calibración mediante una serie, de soluciones coloridas de concentración conocida y

midiendo la absorbancia de c/u de ellas, con los datos obtenidos se construye una curva absorción-concentración como se ilustra en la fig. # 8 donde se obtiene una línea recta que pasa por el origen.

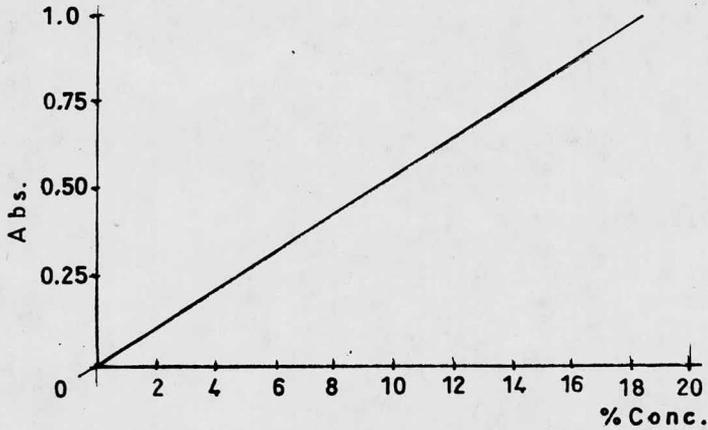


Fig. # 8 Curva Estandar de Calibrado que cumple la ley de Lambert y Beer.

COLORIMETRIA

El análisis colorimétrico o espectrofotométrico consiste en la determinación del tono e intensidad de una solución coloreada, éste método fue utilizado inicialmente, para averiguar la concentración de soluciones coloreadas, tales como las de permanganato de potasio. Durante mucho tiempo se han perfeccionado y estudiado reactivos orgánicos que forman con muchos metales, compuestos intensamente coloreados. Es sobre ésta base que se han desarrollado métodos analíticos muy sensibles y selectivos que permiten la determinación de concentraciones pequeñas como ppm. y aun menores. Lo primero que se observa en una solución coloreada es su matiz o color y la profundidad o intensidad del mismo, y durante muchos años ha sido el ojo humano el instrumento utilizado para medir el color y la intensidad de los colores.

Sin embargo, ésta observación directa conduce a resultados inciertos por los defectos que puede presentar el ojo humano respecto a los colores, y es por ésto que la utilización de instrumentos para realizar estas medidas con seguridad y reproducibilidad, han puesto en práctica la técnica de espectrofotometría.

La intensidad del color de una solución depende de la radiación absorbida por la muestra. Cuando la luz blanca que pasa a través de una solución, sale de ella como luz roja, se dice que la solución es roja, lo que ha sucedido es que la solución ha permitido el paso de la componente roja, habiendo absorbido los colores complementarios, amarillo y azul. Cuanto más concentrada

es la solución más intenso es el color rojo, y por tanto mayor cantidad de luz amarillo y azul absorbida.

De acuerdo al tipo de material que se utilice, el análisis colorimétrico se divide en:

- 1 .- Visuales
- 2 .- Foto eléctricos
- 3 .- Espectrofotométricos

1 .- Visuales.- Este se divide en:

a) Serie tipo.- La solución, en un tubo de Nessler se diluye a un volumen definido, y se compara el color con una serie de tipos preparados en igual forma y de concentración conocida.

La concentración de la solución es igual a la del tipo cuyo color e intensidad es igual a la muestra.

b) Método por dilución.- La solución de la muestra y la solución valorada se colocan en tubos de vidrio de diámetros iguales y se observa transversalmente a través de los tubos, la solución más concentrada se diluye hasta que los colores tengan igual intensidad. Las concentraciones relativas originales son proporcionales a las alturas de las soluciones en los tubos. Este es el método menos exacto.

2.- Método Fotoeléctrico.- En este método el ojo humano es reemplazado por una celda fotoeléctrica apropiada, que permite medir directamente la intensidad de la luz. Estos fotómetros permiten medir la absorción de la luz y no el color de la sustancia.

La mayoría de éstos paratos están constituídos por una fuente de luz, un filtro de luz apropiado para obtener un haz de luz aproximadamente monocromática, una cubeta de vidrio para la solución, una celda fotoeléctrica para recibir la radiación transmitida por la solución y un registrador para determinar la respuesta de la celda fotoeléctrica.

En estos aparatos se emplean filtros ópticos para aislar las regiones espectrales, consisten en vidrios de color o gelatina impregnada con un colorante, y tienen la propiedad de transmitir luz de cierta zona del espectro. Los filtros más usados son: filtros espectrales Ilford, filtros de vidrio Chance o filtros de color Corning.

Los filtros se deben usar teniendo en cuenta el color de la solución y la longitud de onda en que se absorbe.

<u>Color de la Solución</u>	<u>Color del Filtro</u>	<u>Longitud de Onda</u>
Purpúreo	Verde	
Anaranjado a rojo	Azúl a azúl verdoso	
Amarillo	Azúl	
Violeta a rojo	Purpúreo	
Azúl	Rojo	

3. - Método Espectrofotométrico. - Es el método más preciso y seguro para determinar la concentración de sustancias en solución por absorciometría. Este es un aparato más complicado que un fotómetro debido a que tiene dispositivos que permite emplear bandas de luz monocromática, cuya longitud de onda se puede variar a voluntad en forma continua en las zonas del visible Ultravioleta e Infrarrojo.

Los espectrofotómetros comerciales se clasifican en dos categorías según su óptica: espectrofotómetros de haz sencillo y de doble haz. A continuación se numeran los componentes de un espectrofotómetro. (ver figuras # 9A y 9B)

Fuente de Energía Radiante.

La función de la fuente de luz es la de proveer luz incidente de suficiente intensidad para la medición. Una buena fuente de radiación debe reunir las siguientes características:

1. - La radiación debe cubrir todo el rango de longitudes de onda que se desea estudiar.
2. - La intensidad de la radiación en dicho rango de λ debe ser elevado para que el detector opere convenientemente sin necesidad de amplificarla.
3. - La intensidad debe ser constante al variar la longitud de onda. No debe fluctuar en intervalos cortos ó largos de tiempo.

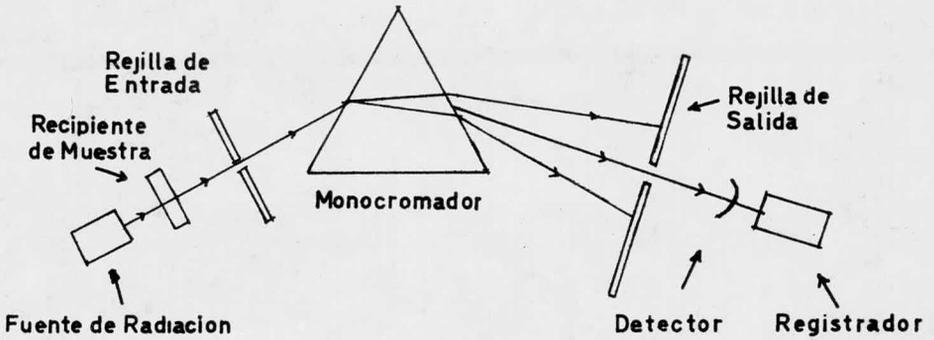


Fig. # 9 A Esquema de un Espectrofotómetro

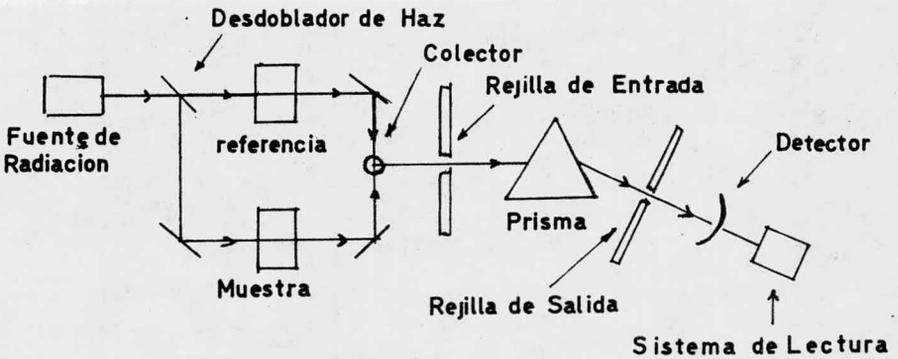


Fig. # 9 B Esquema de un Espectrofotómetro de Doble Haz

Las fuentes usadas en la zona del visible, son las lámparas de tungsteno, cuando se trabaja en la zona del ultravioleta ó del infrarrojo se usan lámparas de Hidrógeno ó Deuterio (D_2) ó un nerst glower.

Monocromadores

La función de un monocromador es la de desdoblar la radiación policromática en las longitudes de onda que lo forman y separar éstas longitudes de onda en bandas muy angostas.

Celdas o Cubas para las Muestras.-

Las celdas para contener la mta. se construyen de materiales diferentes, según la zona del espectro en la que se han de utilizar. En la región del visible se usan cubas de vidrio, en el ultravioleta se usan las de cuarzo y en el infrarrojo suelen ser de cloruro sódico o de Bromuro Potásico.

Detector.-

El detector se utiliza para medir la intensidad de la radiación que incide sobre de él, transformando su energía en energía eléctrica, la cual da la lectura directa o bien se registra gráficamente.

Los aparatos de haz sencillo se utilizan para medir la radiación a una determinada longitud de onda, pero con éstos toda la variación en la intensidad de la fuente conduce a errores analíticos, especialmente para medir el grado de absorción.

Para vencer ésta dificultad se ha desarrollado el sistema de luz doble. Sus componentes individuales desarrollan la misma función que en la técnica de haz sencillo, con la única diferencia de que la radiación procedente de la fuente se divide en 2 haces de, aproximadamente, la misma intensidad. Uno es haz de referencia y el que pasa a través de la muestra se llama haz de muestra. Los dos rayos se recombinan y alcanzan el detector después de atravesar el monocromador y un sistema de rendijas.

En general con los aparatos de doble haz, los espectros de absorción son más exactos y determinaciones de transmitancia o absorbancia son más seguros.

NEFELOMETRIA Y TURBIDOMETRIA.-

La nefelometría y turbidometría son dos campos analíticos estrechamente relacionados con la colorimetría, el fundamento de éstas 2 técnicas es

la dispersión de la luz por partículas no transparentes suspendidas en un líquido (por ejemplo: precipitados y suspensiones coloidales).

En nefelometría se mide la cantidad de radiación dispersada por las partículas, mientras que en turbidimetría se determina la cantidad de luz no dispersada, ambos procesos se representan en las figs. # 10 y 11

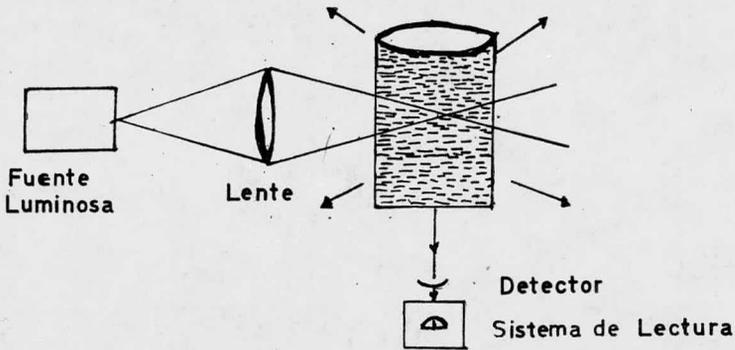


Fig. # 10 Optica de un Nefelómetro

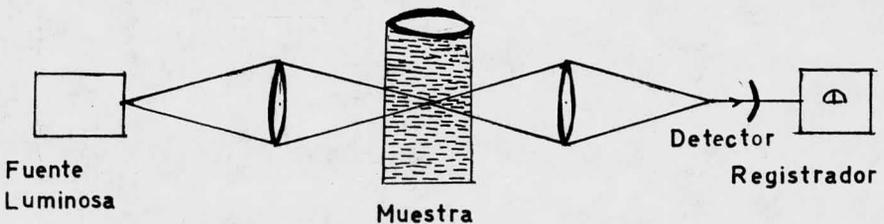


Fig. # 11 Sistema Optico utilizado en turbidimetría.

Por nefelometría se puede determinar por ejemplo calcio o bario, precipitándose como fosfato o sulfato. De la cantidad de radiación dispersada por los metales precipitados se obtiene la concentración de éstos metales en la muestra.

Cuando se utilizan éstas técnicas con fines cuantitativos se construyen curvas de calibrado, con muestras de concentraciones conocidas. Estas muestras (precipitadas o suspensiones) deben prepararse bajo condiciones rigurosamente controladas ya que la cantidad de luz dispersa depende no sólo de la concentración sino también del tamaño y número de partículas implicados. Para que la luz dispersada pueda utilizarse comparativamente, es necesario que tanto el número de partículas como su tamaño sean del mismo orden. Además, la longitud de onda de la luz que es dispersada depende también del tamaño de las partículas, así pues, bajo condiciones controladas se puede lograr que el tamaño de la partícula en la suspensión sea reproducible.

FOTOMETRIA DE LLAMA.-

La fotometría de llama, es una técnica relativamente sencilla de espectroscopia de emisión, que tiene aplicaciones útiles en ciertos campos del análisis.

La fotometría de llama es una técnica basada en la determinación del color producido al introducir un metal en una llama. La longitud de onda del color nos indica de que elemento se trata y su intensidad nos

permite calcular la cantidad del mismo.

Esta técnica es aplicable a cualquier análisis elemental, pero presenta particular importancia en el análisis de los elementos de las dos primeras familias de la tabla periódica; cuya determinación es importante en medicina, agricultura y botánica.

Aunque ésta técnica permite determinar el contenido metálico total en una muestra, proporciona muy poco o nada de información sobre el estado molecular del metal en la muestra.

Origen de los espectros.- Los átomos están constituidos por un núcleo alrededor del cual giran los electrones describiendo órbitas, cuyo tamaño y forma determina su energía.

Cuando éstos electrones se encuentran en los orbitales de menor energía se dice que el átomo se encuentra en su estado basal. Si existen electrones en orbitales más elevados, la energía del átomo es mayor y se encuentra en un estado excitado.

Al colocar los átomos en una llama se excitan, en dicho estado, los átomos son inestables y pasan rápidamente a un estado de menor energía, emitiendo un fotón de luz y la medición de ésta radiación es la base de la fotometría de llama.

Una transición electrónica desde un nivel energético inferior a otro

más elevado, implica una variable de energía.

$$E_2 - E_1$$

Ecuación # 20

E_2 y E_1 , son las energías del nivel superior e inferior respectivamente.

La radiación emitida cuando el electrón vuelve al nivel inferior está dada por la relación.

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Ecuación # 21

teniendo en cuenta que $\nu = \frac{c}{\lambda}$

donde C = velocidad de la luz y λ la longitud de onda de la radiación tenemos:

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación # 22

o bien

$$\lambda = \frac{hc}{(E_2 - E_1)}$$

Ecuación # 23

de ésta forma se puede calcular la longitud de onda de la luz emitida por un átomo excitado cuando pasa a un nivel energético inferior.

Como los niveles de energía son características de cada elemento, la longitud de onda de la radiación emitida dependerá del elemento excitado.

Equipo.- En la figura # 12 se muestra el esquema de un equipo de fotometría de flama.



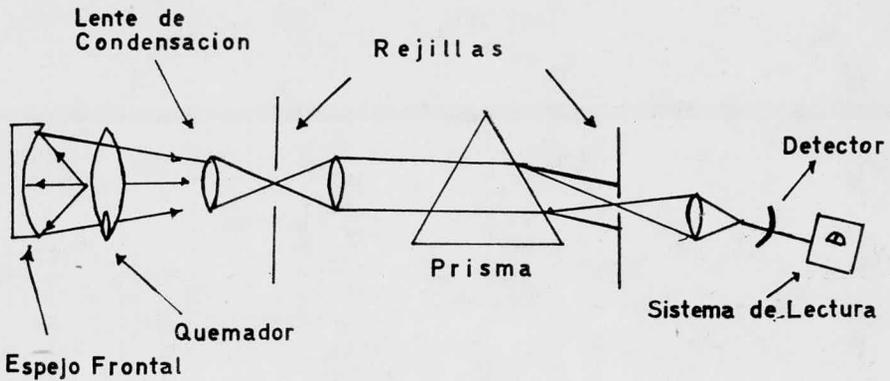


Diagrama de un aparato de fotometría de llama (Fig. # 12)

- 1.- El Quemador.- Es el componente fundamental de un fotómetro de llama, su misión consiste en introducir la muestra en la llama, atomizarla y excitar los átomos para inducir la emisión de energía radiante.
- 2.- Espejos.- La radiación emitida por la llama se extiende en todas las direcciones del espacio, perdiéndose la mayor parte de ella y disminuyendo la intensidad de la señal. Para aumentar la cantidad de radiación que incide en el detector se coloca un espejo detrás del quemador para reflejar la radiación que de otra forma se hubiera perdido tanto la radiación reflejada como la que procede de la llama, se enfocan mediante un espejo concavo sobre la entrada del monocromador, con objeto de conseguir la mayor precisión posible.
- 3.- Rendijas.- Los mejores equipos poseen dos rendijas (de entrada y salida) colocados antes y después del monocromador.

EMISION DE ESPECTROS ATOMICOS. -

Durante el proceso de combustión en una llama, los átomos se excitan y producen un espectro de emisión. En ésta técnica se determina la intensidad y longitud de onda de la emisión. La intensidad depende de:

- a) Concentración atómica de la muestra
- b) La velocidad de excitación de los átomos
- c) Velocidad de entrada en la llama
- d) Temperatura de ésta

Cuando la muestra entra uniformemente dentro de una llama sucede la siguiente secuencia en una rápida sucesión.

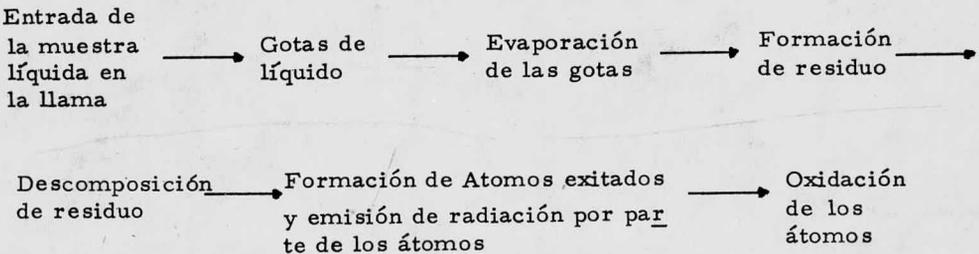


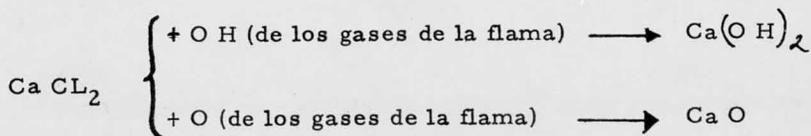
Fig # 13. - Proceso de Emisión en la LLama

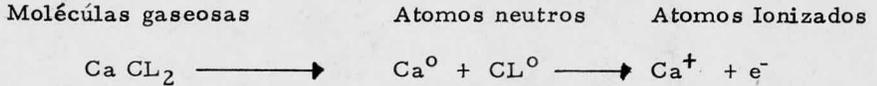
Su función es la de dejar pasar únicamente la radiación que procede de la llama y la reflejada en el espejo, la que está después del monocromador, permite el paso de la radiación de longitud de onda seleccionada por lo tanto, éstas, ahan de evitar que las líneas que interfieren alcancen llegar al detector.

- 4.- Monocromadores.- Se utiliza un prisma de vidrio o de cuarzo siendo más recomendable el de cuarzo por ser transparente en todo el rango de la radiación ultravioleta. Estos dispersan la radiación incidente según su longitud de onda.
- 5.- Filtros.- El monocromador puede ser sustituido por un filtro óptico, ya que es mayor la anchura del rango de longitudes de onda que puede insidir en el detector, cuando el espectro de emisión consta de muy pocas líneas.
- 6.- Detectores.- La función de éstos es la de medir la intensidad de la radiación, debe ser sensible a todas las longitudes de onda, del espectro o, que se tenga una respuesta en la región del espectro que se utilice. Actúan transformando la energía radiante en alguna otra forma de energía que pueda medirse. La formación de una llama es consecuencia de una reacción química entre dos gases; éstas reacciones son complejas y generalmente se desprende una gran cantidad de calor. Cuando se introduce una muestra líquida en una llama, se evapora y se forman átomos excitados.

- 1 .- El agua u otro solvente, se evapora, dejando diminutas partículas de sal seca.
- 2 .- En la temperatura alta de la llama, la sal seca se evapora, y parte o todas las moléculas gaseosas, se disocian progresivamente para dar átomos neutros que son potencialmente especies emisoras.
- 3 .- Algunos de los átomos de metal libres unidos con otros radicales o átomos presentes en los gases de la flama, se introducen en la flama junto con el elemento de prueba.
- 4 .- Los vapores de los átomos neutros de metal, o de las moléculas con teniendo el átomo de metal, son entonces excitados por la energía térmica de la flama, o por el mecanismo de quimio-excitación.
- 5 .- De los niveles de excitación del átomo, molécula o ión, se lleva a ca bo una reversión al estado electrónico natural (parte por impactos con otras especies, y parte expontáneamente por emisión de luz.)

Los procesos que tienen lugar después de la formación de las moléculas gaseosas de la sal, se pueden formular como sigue tomando como ejemplo al cloruro de calcio.





Posteriormente, los átomos neutros y los átomos ionizados de calcio, y las moléculas de Ca(OH)_2 y CaO , se excitarán y su espectro característico aparecerá en la emisión. Es obvio que las cantidades de equilibrio son una función de muchas variables tales como la temperatura de la flama, componentes gas-fase, concentración de electrones libres y otras especies aniónicas, además de los radicales OH y átomos de oxígeno.

Temperaturas de la llama con diversas mezclas de combustible y comburente (oxidante).

<u>Combustible</u>	Temperatura de la llama en °C <u>Comburentes.</u>	
	<u>Aire</u>	<u>Oxígeno</u>
Gas de iluminación	1,700	2,700
Propano	1,925	2,800
Butano	1,900	2,900
Hidrógeno	2,100	2,780
Acetileno	2,200	3,050
Cianógeno	- o -	4,550

TEORIA DE LOS METODOS UTILIZADOS EN LAS DETERMINACIONES.

Determinación de Fosfatos por el Método del Vanadomolibdato de Amonio.

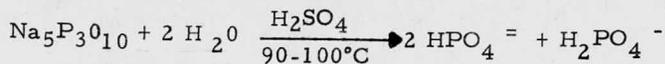
Este es un método colorimétrico rápido, simple y satisfactorio, en el cual se verá o se medirá la intensidad de color, producida por el cambio en la concentración de fosfatos presentes en las muestras.

Es un método específico para el ión ortofosfato (PO_4^{\equiv}) siendo esta la especie que reacciona para formar el fosfovanadomolibdato que es de color amarillo. En las diferentes formulaciones de los detergentes se encuentran variedades de fosfatos como son pirofosfatos ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) tripolifosfatos ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) y ortofosfato trisódico (Na_3PO_4).

Para llevar a cabo el análisis de los fosfatos en los detergentes, es necesario hacer previamente una hidrólisis para tener el ión ortofosfato ó su forma protonada.

La hidrólisis de dichos compuestos ha sido causa de muchos estudios y se ha encontrado que la degradación hidrolítica se logra cuando la solución del detergente se encuentra en un medio ácido ($\text{p}^{\text{H}} = 1$) y a una temperatura entre 90 y 100 °C.

Las soluciones de los detergentes se encuentran con un p^{H} entre 8 y 10 y para llevar estas soluciones al p^{H} óptimo se requiere de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 15% y con calentamiento durante 30 min.



El método para la estimación cuantitativa del ortofosfato se basa en la complejación del fosfato con el ácido molibdico o con el reactivo del vanadomolibdato de amonio, con el cual se obtienen buenos resultados, cuando el detergente contiene más del 10% en peso de fosfatos.

La estructura o estructuras de los heteropoliácidos amarillos productos de la reacción no son conocidos con certeza.

La complejación del fosfato con el vanadomolibdato de amonio se lleva a cabo y se va desarrollando el color amarillo de cuatro a ocho minutos después, a temperatura ambiente, siendo estable el color por 20 min.

El por ciento de transmitancia se lee en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 415 nm.

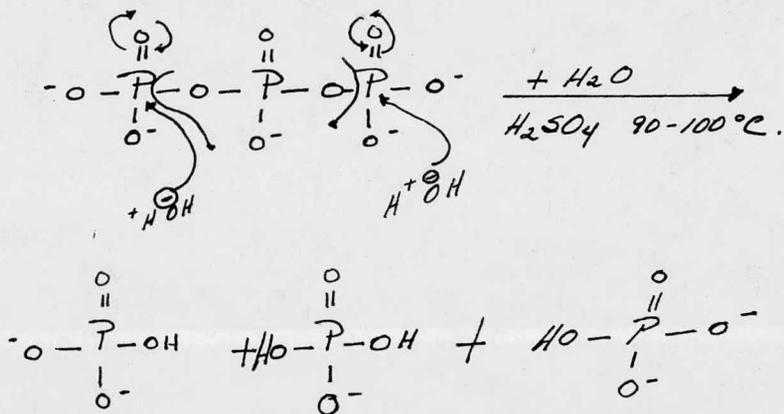
Se construye una curva estandar graficando absorbancia contra concentración, obteniéndose una recta.

La curva de calibración obedece la ley de Lambert y Beer, en un rango de concentración de 1 a 6×10^{-4} M.

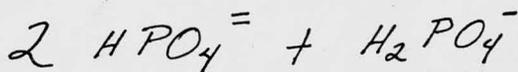
En ésta determinación es muy importante que el agua que se utilice

para preparar reactivos y para hacer las diluciones, sea agua tridestilada ya que el agua de la llave contiene impurezas de fosfatos y silicatos, puede presentar turbidez y coloración, lo cual afecta seriamente para una buena cuantificación.

Mecanismo de la Hidrólisis.



ó sea:



Reacción:

Ion Ortofosfato + Molibdato de Amonio \rightarrow
 \rightarrow Fosfomolibdico Acido. (Color Amarillo).

Determinación de Silicatos por el Método Colorimétrico del Azul de Heteropoliácidos. -

Este es un método colorimétrico, rápido y muy eficaz ya que se logra una exactitud máxima en la determinación cuantitativa, el color azul de los heteropoliácidos es más intenso y más estable que el color amarillo del Ac. silicomolibdico.

El método del azul de molibdeno está basado en la formación preliminar del Ac. silicomolibdico y llevado por una reducción a un complejo heteropoliázul. Los fosfatos, taninos, fierro, color y turbidez, producen interferencias en la determinación, por lo que se debe usar un tratamiento preliminar para evitar en lo que sea posible las interferencias.

La interferencia de fosfatos y taninos se elimina usando algún ácido o una sal, como ejemplo tenemos: Ac. Oxálico Ac. Tartárico, Ac. Cítrico, Ac. Fosfórico Citrato de Sodio, etc., Las muestras que presentan turbidez deben filtrarse para obtener muestras claras.

Cuando presenta coloración se usa el método de compensación fotométrica, es decir se tratan dos porciones idénticas en forma análoga en todo el proceso, a una de las muestras se le omite la adición del molibdato y del agente reductor, éste testigo especial se debe leer contra un testigo de agua tridestilada.

La influencia del p^H es muy importante ya que con un p^H bajo tiene

preferencia para formar fosfomolibdatos, el rango óptimo que se ha encontrado para que se lleve a cabo la formación del Ac. silicomolibdico es de 2.4 a 2.7. El Ac. silicico en soluciones alcalinas demolibdato no reacciona ésto es teniendo un p^H mayor de 4.

Para que se logre una máxima exactitud en éste método se deben usar reactivos que no contengan silice o por lo menos un contenido en trazas.

El agua que se usa debe ser tridestilada y debe guardarse en frascos de polietileno asimismo todos los reactivos deben guardarse en botes de polietileno, los aparatos también pueden contribuir con silice por lo que hay que evitar el uso de cristalería.

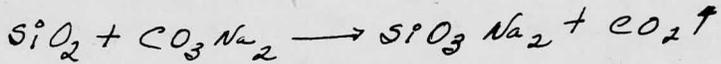
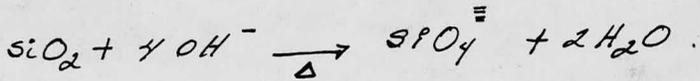
En éste método se incluye un paso opcional debido a las diversas formas de silice, el cual se emplea para convertir la silice pasiva a la forma reactiva al molibdato.

Formas de silice: coloidal, cristaloidal y iónica.

El color azul del complejo formado es estable por 12 hrs. y necesita de 20 a 30 min. después de la reducción para que se lea en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 650 nm se construye una curva de calibración que satisface la ley de Lambert y Beer en el rango de 0.01 a 8 mg/L.

REACCIONES.

Paso opcional:



Meta Silicato de Sodio + Molibdato de Amonio $\xrightarrow[\text{pH } 2.4 \text{ a } 2.7]{\text{H}^+}$

Ac. Silicomolibdico $\xrightarrow{\text{Agente Reductor}}$ Complejo de Color Azul.
(color Amarillo)

Determinación de Boratos por el Método del Ac. Carmínico. -

La determinación de boro en los detergentes es importante desde el punto de vista de la agricultura ya que en las aguas de desechos se encuentran; y en las formulaciones de los detergentes son compuestos importantes que actúan en la reacción de la detergencia, cuando se requiere que el detergente tenga un p^H bajo.

El método de Ac. carmínico es un método espectrofotométrico muy adecuado para la cuantificación de concentraciones de boro, en el ámbito de 0.1 a 10.0 mg. de boro por libro de solución, éste es un método que ofrece las mejores ventajas sobre otros como son el método de la curcumina ya que en éste es necesario que la muestra esté exenta de nitratos y nitritos, y se utilizan alicuatas menores.

Es mejor que el método de titulación potenciométrica ya que éste es aplicable cuando se tiene alta concentración del boro.

En presencia de boro, una solución de Ac. carmínico en Ac. sulfúrico concentrado, cambia del rojo brillante al rojo azulado o al azul según la concentración de boro presente.

En ésta determinación no interfieren los iones que comunmente se encuentran en los detergentes.

En éste método es necesario calcinar la muestra, previamente tratada

con NaOH IN ya que contiene materia orgánica, después de calcinar la muestra (500-550°C) se deja enfriar y se agrega Ac. HCL. cerciorándose de que la solución esté completamente ácida y que no presente turbidez.

Todos los reactivos usados se deben guardar en recipientes de polietileno o de cristal libres de boro.

La temperatura debe estar en un rango de 20 a 35°C.

La reacción tiene lugar a los 45 min. y es estable por 4 horas.

Usando un espectrofotómetro se hacen las lecturas a una longitud de onda $\lambda = 585 \text{ nm.}^{\circ}$

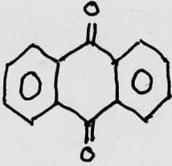
Este como los métodos anteriores sigue la ley de Lambert y Beer.

En éste método se debe tener mucho cuidado para manejar el Ac. sulfúrico concentrado.

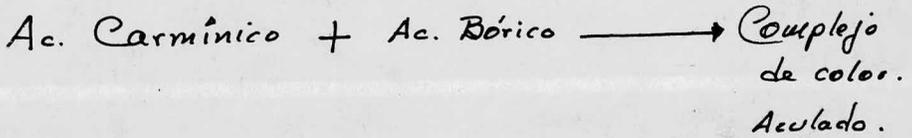
Reacciones:

El reactivo usado en ésta determinación es una antroquinona coloreada derivada de la cochinilla y puede ser obtenida en muy diferentes formas.

Reacciones:



9, 10 - Antroquinona.



Determinación de Sulfatos por el Método Turbidimétrico. - <

Este es un método más rápido que los gravimétricos y volumétricos, es más exacto para concentraciones de sulfato de 0 a 10 mg/1.

El método turbidimétrico depende sobre la comparación de la turbidez de una muestra con la turbidez de una muestra patrón.

Este método es una aplicación del efecto tynadall.

Reacción:



El ión sulfato se precipita con cloruro de bario en un medio de Ac. clo
hídrico esto es necesario para que permita la formación de los cristales de sulfato de bario.

Se mide la absorbancia de la suspensión del sulfato de bario por medio de un nefelómetro o un fotómetro de transmisión y se determina la conc. del ión sulfato por comparación de la lectura en la curva de calibración.

Unas de las interferencias en este método son el calor y materias sus-
pendidas en la solución por lo que las muestras deben disolverse perfectamen-
te y si es necesario filtrar.

Es conveniente que en esta reacción se utilice un agitador magnético con algún regulador de tiempo para que sea más exacta la reacción en todas las series.

Determinación de Sodio y Potasio por el Método Fotométrico de Flama. - ←

Este método es aplicable tanto al sodio como al potasio puesto que los principios que involucra son los mismos para las dos.

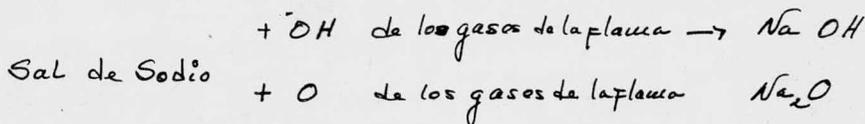
El espectro de los metales alcalinos y alcalinotereos se excita fácilmente siendo esto la base de los ensayos con flama.

La solución en examen se pulveriza sobre una flama de gas, verificándose la excitación en condiciones controladas y reproducibles. Se usa un dispositivo manocromático (filtro) para aislar la línea espectral deseada 589 nm para el sodio y 678 nm para el potasio.

El procedimiento es fácil aplicable a soluciones acuosas y diluidas.

La línea resultante de la transición entre el nivel excitado más bajo y el estado natural dan origen a la línea amarilla del sodio y roja del potasio.

Reacciones:



C A P I T U L O I I

PARTE EXPERIMENTAL.

I DETERMINACION DE FOSFATOS POR EL METODO DEL VANADO MOLIB-
DATO DE AMONIO. -

Soluciones empleadas:

- 1 .- Sol de H_2SO_4 al 15%. - Cuidadosamente dejar escurrir 90 mls. de Ac. sulfúrico al 98% en 500 mls. de agua. Después de que se ha enfriado la solución, diluir a 1.0 L. con agua tridestilada.
- 2 .- Solución de Vanado-Molibdato de Amonio. - Se pesa cuidadosamente 1 g. de Metavanadato de Amonio ($NH_4 VO_3$) y se disuelven en una mezcla de 300 mls. de agua y 200 mls. de Ac. nítrico conc.

Aparte se disuelven 40 g. de Molibdato de Amonio ($(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$) en 400 mls. de agua tridestilada. Se mezclan las 2 soluciones y se llevan a un volumen de 1.0 L. con agua tridestilada.
- 3 .- Solución estandar de fosfatos. - Disolver 136.1 mg. de KH_2PO_4 (sal diácida de fosfato de potasio) previamente deshidratada a $110^\circ C$ en 1 litro de solución de Ac. sulfúrico al 0.1%.
- 4 .- Solución de Ac. Sulfúrico al 0.1% - 0.5 ml. de Ac. sulfúrico 98% por litro de agua (tridestilada).
- 5 .- Antiespumante # 24-4211 de la Sherwin Williams.

Técnica. -

Pesar cuidadosamente 1 g. de detergente. pasarlos a un matr az Erlenmeyer de 125 mls., añadir 1 6 2 gotas de antiespumante y cuidadosamente adicionar 25 mls. de sol. de Ac. sulfúrico al 15%, se deja hervir por 30 min., manteniendo constante el volumen, añadiendo agua si es necesario. Se deja enfriar la mezcla y se pasa un matr az volumétrico de 250 mls. y se lleva al afor con agua tridestilada. Con una pipeta de 2 mls. se toma una alícuota de la solución anterior y se pone en un matr az volumétrico de 100 mls. el cual se lleva al aforo con agua tridestilada.

De la solución anterior se toman 10 mls. y se le añaden 5 mls. de reactivo de vanado molibdato de amonio, se mezcla perfectamente y se deja de 4 a 8 min. para que se desarrolle el color a temperatura ambiente.

Después se lee un espectrofotómetro a una longitud de onda de 415 nm.

La concentración de fosfatos se determina frente a una curva estandar de fosfatos la cual se prepara de la siguiente manera:

388 m

Curva Standar de Fosfatos. -

<u>Tubo</u>	<u>Sol. Estandar</u> <u>de KH_2PO_4</u>	<u>H₂O</u>	<u>Reactivo de Vanado-</u> <u>Molibdato de Amonio.</u>
1	0 mls.	10 mls.	5 mls.
2	1 mls.	9 mls.	5 mls.
3	2 mls.	8 mls.	5 mls.
4	3 mls.	7 mls.	5 mls.
5	4 mls.	6 mls.	5 mls.
6	5 mls.	5 mls.	5 mls.
7	6 mls.	4 mls.	5 mls.
8	7 mls.	3 mls.	5 mls.

B) Resultados. -

Las lecturas fueron hechas en un espectrofotómetro Bekman Modelo

25 a una longitud de onda de 415 nm.

Tubo	Abs.	Conc.	mcg./ml. de sol.
1	.000	0	"
2	.120	94.97 /	"
3	.180	139.94	"
4	.370	284.91	"
5	.490	379.88	"
6	.620	474.85	"
7	.735	569.82	"
8	.860	664.79	"

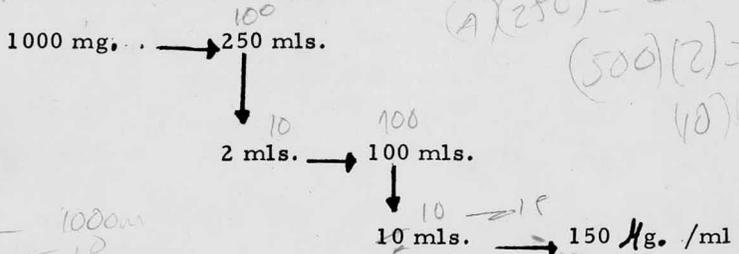
Muestra	Abs.	Conc. mcg./ml.	% de PO ₄ [≡]
1	.195	150.0	18.75
2	.190	145.0	18.12
3	.277	212.5	26.56
4	.233	180.0	22.5
5	.230	177.5	22.18
6	.101	77.5	9.62
7	.166	127.5	15.93
8	.277	212.5	26.56
9	.282	217.5	27.18
10	.166	127.5	15.93
11	.202	155.0	19.37
12	.104	80.0	10.0
13	.212	162.5	20.31
14	.255	195.0	24.37
15	.170	130.0	16.25
16	.195	150.0	18.75
17	.170	130.0	24.37
18	.166	127.5	15.93

Cálculos. -

El porcentaje de fosfatos se determinó de la curva de calibración, tomando en cuenta todas las diluciones que se hicieron.

Ejemplo: Muestra # 1. -

Se peso 1 g. de detergente = 1000 mg.



(A)(250) = (2)C
(500)(2) = 1000
(10)10

5(mg) = 1000m
5100m = 1000ml

150 µg. — 1 mls.
 X — 10 mls.

51m

X = 1500 µg. *0.51mg = 10*
1515 — 2 mls.

1mg = 1m
— 2m

X — 250 mls.
15150
 X = 187,500 µg. = 187.5 mg

8mg = 0.08
100

1000 mg. — 100%

187.5 mg. — X

X = 0.51%

0.08 = 1m
— 10

X = 18.75% de fosfatos.

X = 18.75

$$\frac{X \times 10 \times 125}{1000} \times \frac{10}{100} = \%$$

Z = conc.

factor = 0.125

Z X 0.125 = %

CURVA ESTANDARD DE FOSFATOS

$\lambda = 415 \text{ nm.}$

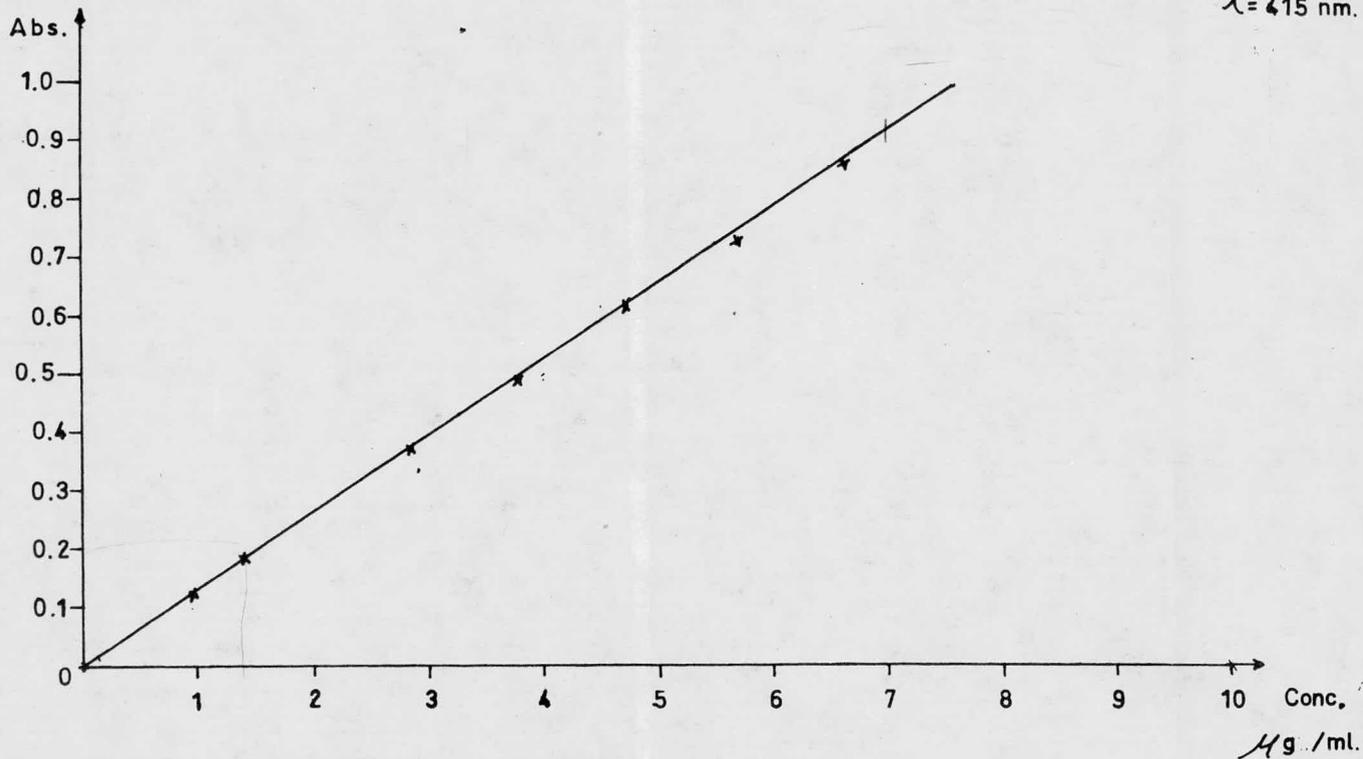


fig. 13

II. - DETERMINACION DE SILICATOS POR EL METODO COLORI-
METRICO DE AZUL DE HETEROPOLI.

Soluciones Empleadas. -

- 1 .- Acido Clorhídrico 1:1 - 1 ml. de Ac. HCl + 1 ml. de agua.
- 2 .- Solución de molibdato de amonio. Se disuelven 10 g. de:
 $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, se agita, se calienta
ligeramente y se diluye a 100 mls.
- 3 .- Solución de Acido Oxálico. - Se disuelven 10 g. de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot$
 $2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se diluye a 100 mls.
- 4 .- Solución Madre de Sílice. - Se disuelven 4.73 g. de Meta Sili-
cato de sodio nonahidratado, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 900 mls. de agua
destilada y se afora a 1000 mls. La solución. contiene 1000 mg/lt.
de SiO_2 , o sea, . . . 1 mg/ml. = 1000 gamas/ml.
- 5 .- Solución Patrón. - Se diluyen 25 mls. de la solución madre a 250
mls. con agua destilada, esta solución contiene 100 mg/lt. de
 SiO_2 o sea 100 gamas/ml. de SiO_2 .
- 6 .- Solución estandar empleada en la curva de silicatos. Se diluyen
10 mls. de la solución patron a 100 mls. con agua destilada, esta
solución contiene 10 mg/lt. de SiO_2 , o sea 10 gamas/ml. de SiO_2 .

7 . - Agente Reductor. - Se disuelven 0.5 g. de 1 amino 2naftol 4 sulfónico Ac. y 1 g. de sulfito de sodio anhidro Na_2SO_3 en 50 mls. de agua destilada calentado suavemente si es necesario, y agregando esta solución a una solución de 30 g. de bisulfito de sodio NaHSO_3 en 150 mls. de agua destilada.

METODO COLORIMETRICO DE AZUL DE HETEROPOLI. -

Técnica. -

Se prepara una muestra clara, por filtración si es necesario y se vierte una porción de 50 ml. o una alícuota diluida a 50 mls. en una cápsula de platino de 100 mls. Se agregan 0.20 g. de bicarbonato de sodio exento de silice, y se digiere en baño de vapor por 1 hora. Se enfría y se agregan lentamente y con agitación 2.4 mls. de H_2SO_4 . Se pasa cuidadosamente y cuantitativamente la solución a un tubo de Nessler de 50 mls., y se diluye hasta el aforo con agua tridestilada. Se recomienda la forma alta de los tubos de Nessler, porque son más convenientes para mezclar las soluciones. Se agregan en rápida sucesión 1.0 ml. de ácido clorhídrico 1:1 y 2.0 mls. de la solución de Molibdato de Amonio, mezclándose por inversión cuando menos por seis veces, y dejando reposar la solución de 5 a 10 minutos. Se agregan 1.5 mls. de agente reductor, mezclándose bien. Se deja desarrollar color azul, el cual es estable por 12 horas, satisfaciendo la Ley de Beer. La lectura se lleva a cabo en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 650 nm.

Para esta determinación se pesaron 250 mg. de detergente y se diluyeron en 1000 mls. de agua tridestilada, se tomó una alícuota de 10 mls. y se diluyeron a 50 mls, con agua tridestilada.

Para la medición fotométrica se prepara una curva estandar de la siguiente manera:

Curva Estandar de Silicatos.

Tubo	Sol Standar	H ₂ O	HCl	Molibdato de Amonio	Ac. Oxálico	Agente Reductor
1	0 mls.	50 mls.	1 mls.	2 mls.	1.5 mls.	2.0 mls.
2	2 "	48 "	1 "	2 "	1.5 "	2.0 "
3	10 "	40 "	1 "	2 "	1.5 "	2.0 "
4	20 "	30 "	1 "	2 "	1.5 "	2.0 "
5	30 "	20 "	1 "	2 "	1.5 "	2.0 "
6	40 "	10 "	1 "	2 "	1.5 "	2.0 "

Aparato usado en la determinación:

Espectro fotómetro Baush and Lomb Espectronic 20 a una longitud de onda $\lambda = 650 \text{ nm.}$

Resultados.

Curva Estandar de Silicatos.

Tubo	Conc. μ /ml.	T	A
1	0.0	1,000	0
2	0.4	0.900	0.046
3	2.0	0.585	0.235
4	4.0	0.332	0.480
5	6.0	0.182	0.720
6	8.0	0.110	0.960

Problemas.

Mtra. #	T	A	Conc. μ g./ml	% de Silicatos
1	0.165	0.783	6.6 ✓	13.20
2	.450	.347	<u>2.90</u>	5.80
3	.200	.699	5.80 ✓	11.60
4	.420	.377	3.10 ✗	6.20
5	.490	.310	<u>2.65</u>	5.30
6	.240	.620	5.40 ✓	10.80
7	.410	.387	3.25 ✗	6.50
8	.380	.420	3.52 ✗	7.04
9	.300	.523	4.45	8.90
10	.405	.393	<u>3.30</u>	6.60

Mtra. #	T	A	Conc. μ g./ml.	% de Silicatos
11	.360	.444	3.65	7.30
12	.370	.432	3.60	7.20
13	.270	.569	4.75	9.50
14	.312	.506	4.22	8.44
15	.200	.699	5.80	11.6
16	.278	.557	4.65	9.30
17	.390	.409	3.40	6.80
18	.410	.387	3.20	6.40

CURVA ESTANDAR DE SILICATOS

$\lambda = 650 \text{ nm.}$

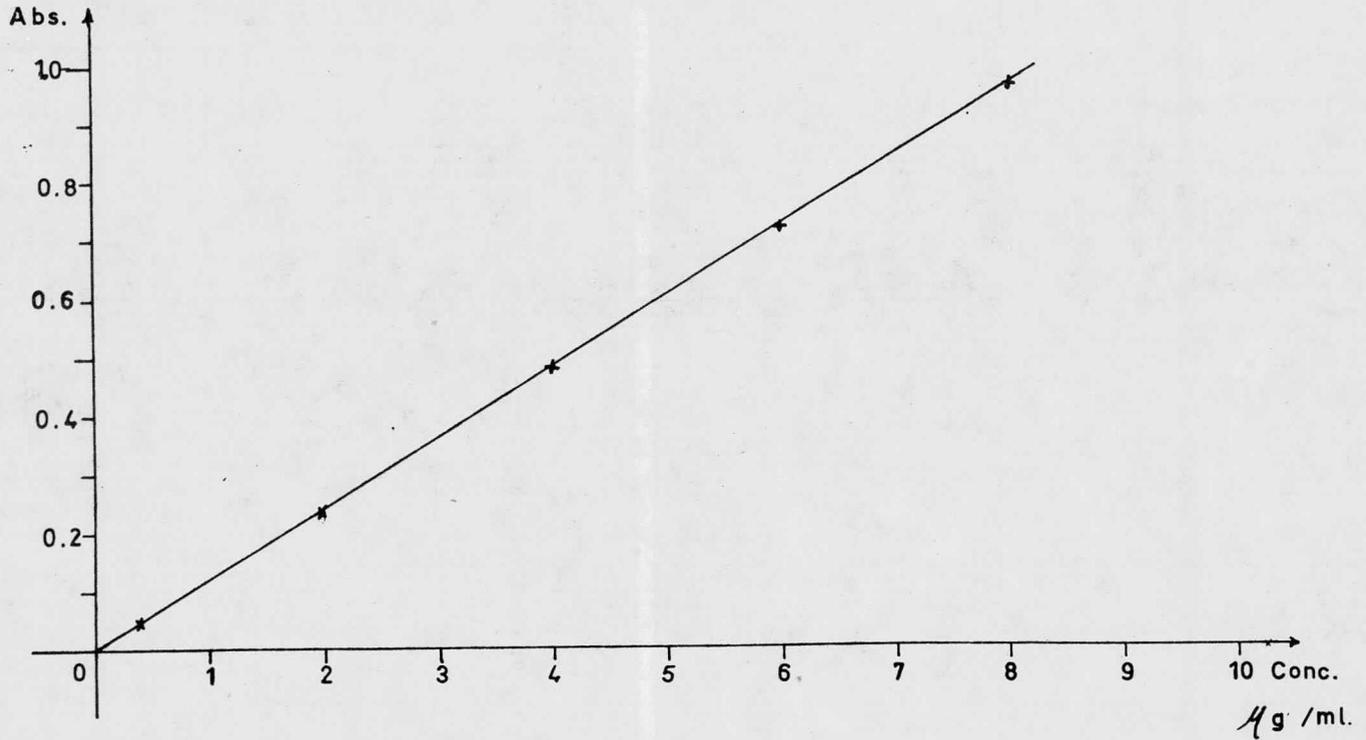


fig. 14

III. - DETERMINACION DE BORO POR EL METODO COLORIMETRICO

DEL AC. CARMINICO. -

Soluciones Empleadas. -

- 1 . - Solución de ácido sulfúrico H_2SO_4 al 15%.
92 mls. de H_2SO_4 al 98%, se diluyen a 1 lt. con agua destilada.
- 2 . - Antiespumante # 244211 de Sherwin Williams.
- 3 . - Solución de Hidróxido de Sodio NaOH IN. 40 g. de NaOH y se diluyen a 1 lt. con agua destilada.
- 4 . - Solución de Acido Clorhídrico HCl al 5%.
- 5 . - Acido Clorhídrico concentrado.
- 6 . - Acido Sulfúrico concentrado (956 96%).
- 7 . - Solución de Acido Carmínico 0.005% (en peso)
0.005 g. de Acido Carmínico se disuelven en
99.995 g. de Acido Sulfúrico H_2SO_4 concentrado.
- 8 . - Solución patrón de Acido Bórico.
Disolver 0.5716 g. de Acido Bórico H_3BO_3 en agua
destilada y se diluye a 1000 mls. 1 ml = 0.1 mg.
de Boro. El ácido Bórico debe deshidratarse previamente a 105 °C.

- 9 . - Solución estandar I. - 1.0 ml. de solución patrón, se diluye a 200 mls. con agua tridestilada. La solución contiene 0.5 mcrg./ml de solución.
10. - Solución estandar II. - 1.5 mls. de solución patrón, se diluyen a 100 mls. con agua tridestilada. La solución contiene 1.5 mcrg./ml. de solución.
11. - Solución estandar III. - 2.5 mls. de solución patrón, se diluyen a 100 mls. con agua tridestilada. La solución contiene 2.5 mcrg./ml de solución.
12. - Solución estandar IV. - 3.5 mls. de solución patrón, se diluyen a 100 mls. con agua tridestilada. La solución contiene 3.5 mcrg./ml de solución.
13. - Solución estandar V. - 5.0 mls. de solución patrón, se diluyen a 100 mls. con agua tridestilada. La solución contiene 5 mcrg./ml. de solución.

Para preparar la curva de calibración se diluyeron porciones de la solución patrón de Ac. Bórico para obtener patrones individuales en el ámbito de 0 a 10 mg /lt de solución. Las soluciones estandares anteriores fueron hechas de ésta manera, debido a que se necesita un volumen igual para ser tratado como se indica en la técnica.

Técnica. -

Se pesa 1 gr. de detergente en un matraz Erlenmeyer y se le agregan 15 mls. de ácido Sulfúrico H_2SO_4 al 15% y dos gotas de antiespumante. Se ponen en baño maría durante 30 minutos. Después se pasa cuantitativamente la solución a un matraz aforado y se lleva al aforo de 250 ml.

Se toma una alícuota de 20 mls. y se le agregan 10 mls. de NaOH IN. Se lleva a sequedad y después se calcina a 500-550 °C. Se lavan las cenizas con 5 mls. de HCl al 5%.

Se toman 2 mls. de la muestra en un tubo de ensayo o en tubos de Nessler, y se agregan 2 mls. de ácido Clorhídrico concentrado. Después se agregan 10 mls. de ácido Sulfúrico concentrado, se mezcla perfectamente y se deja enfriar. Se agregan 10 mls. de la solución del ácido Carmínico, se mezcla bien y se deja reposar durante 45 minutos para que se desarrolle el color. Después se determina el porcentaje de transmitancia en un espectrofotómetro a 585 nm. contra un testigo de agua destilada, que se ha sometido al mismo tratamiento que la muestra.

Preparación de la Curva Estandar de Boro. -

Se diluyen porciones de la solución patrón de ácido Bórico para obtener estándares individuales de 0 a 10 mg/lit de Boro, de los cuales se toman alícuotas de 2 mls. y se tratan como lo indica la técnica. Se toman las lecturas ajustando el espectrofotómetro a 100% de transmitancia o a

0% de absorbancia, a una longitud de onda de 585 nm.

Como el reactivo del ácido Carmínico tiende a degradarse, la cur
va estandar debe comprobarse diariamente.

Curva Estandar de Boro. -

Tubo	Estandar	Mls. de Estandar	HCl	H ₂ SO ₄	Ac. Carmínico
1	0	2 mls.	2 gotas	10 mls.	10 mls.
2	1	2 "	2 "	10 "	10 "
3	11	2 "	2 "	10 "	10 "
4	111	2 "	2 "	10 "	10 "
5	IV	2 "	2 "	10 "	10 "
6	V	2 "	2 "	10 "	10 "
7	VI	2 "	2 "	10 "	10 "

Aparato usado en la determinación de Boro.

Espectrofotómetro Bausch and Lomb.

Modelo Espectronic. 20 a una longitud de onda $\lambda = 585$ nm.

Resultados.

Curva Estandar de Boro.

Tubo	T	A	Conc. μ g./ml.
1	1,000	0	0
2	0.862	0.066	1
3	0.620	0.208	3
4	0.477	0.320	5
5	0.350	0.456	7
6	0.224	0.655	10

Problemas.

Mta. #	% T	A	Conc. μ g./ml	% de Boro
1	38.0	.420	6.3	0.157
2	36.0	.444	6.8	0.17
3	48.0	.319	4.8	0.12
4	36.0	.444	6.8	0.17
5	47.0	.328	5.0	0.12
6	40.0	.398	6.15	0.15
7	45.0	.347	5.35	0.133
8	45.5	.342	5.25	0.131
9	44.0	.357	5.5	0.137
10	48.5	.314	4.7	0.117

Mta. #	%T	A	Conc. μ g./ml	% de Boro
11	29.0	.538	8.3	0.207
12	43.0	.367	5.7	0.142
13	45.0	.347	5.35	0.133
14	38.0	.420	6.30	0.157
15	34.0	.469	7.2	0.180
16	40.0	.398	6.15	0.153
17	40.0	.398	6.15	0.153
18	43.0	.367	5.7	0.142

Cálculos.

Los resultados se tomaron de la curva de calibración, considerando en cuenta todas las diluciones hechas.

Ejemplo: muestra # 1

Se pesó 1 g. de detergente = 1000 g.



$$6.3 \mu\text{g.} \quad \text{---} \quad 1 \text{ ml.}$$

$$X \quad \text{---} \quad 2 \text{ ml.}$$

$$X = 12.6 \mu\text{g.} \quad \text{---} \quad 2 \text{ ml.}$$

$$X \quad \text{---} \quad 20 \text{ mls.}$$

$$X = 126 \mu\text{g.}$$

$$126 \mu\text{g.} \quad \text{---} \quad 20 \text{ mls.}$$

$$X \quad \text{---} \quad 250 \text{ mls.}$$

$$X = 1,575 \mu\text{g.} = 1,575 \text{ mg.}$$

$$1000 \text{ mg.} \quad \text{---} \quad 100\%$$

$$1,575 \text{ mg.} \quad \text{---} \quad X$$

$$X = 0.157 \% \text{ de Boro}$$

$$\frac{7 \times 2 \times 10 \times 12.5}{1000} \times \frac{100}{1000}$$

factor = 0.025 7 = concentración

$$7 \times 0.025 = \%$$

CURVA ESTANDARD DE BORATOS

$\lambda = 585 \text{ nm.}$

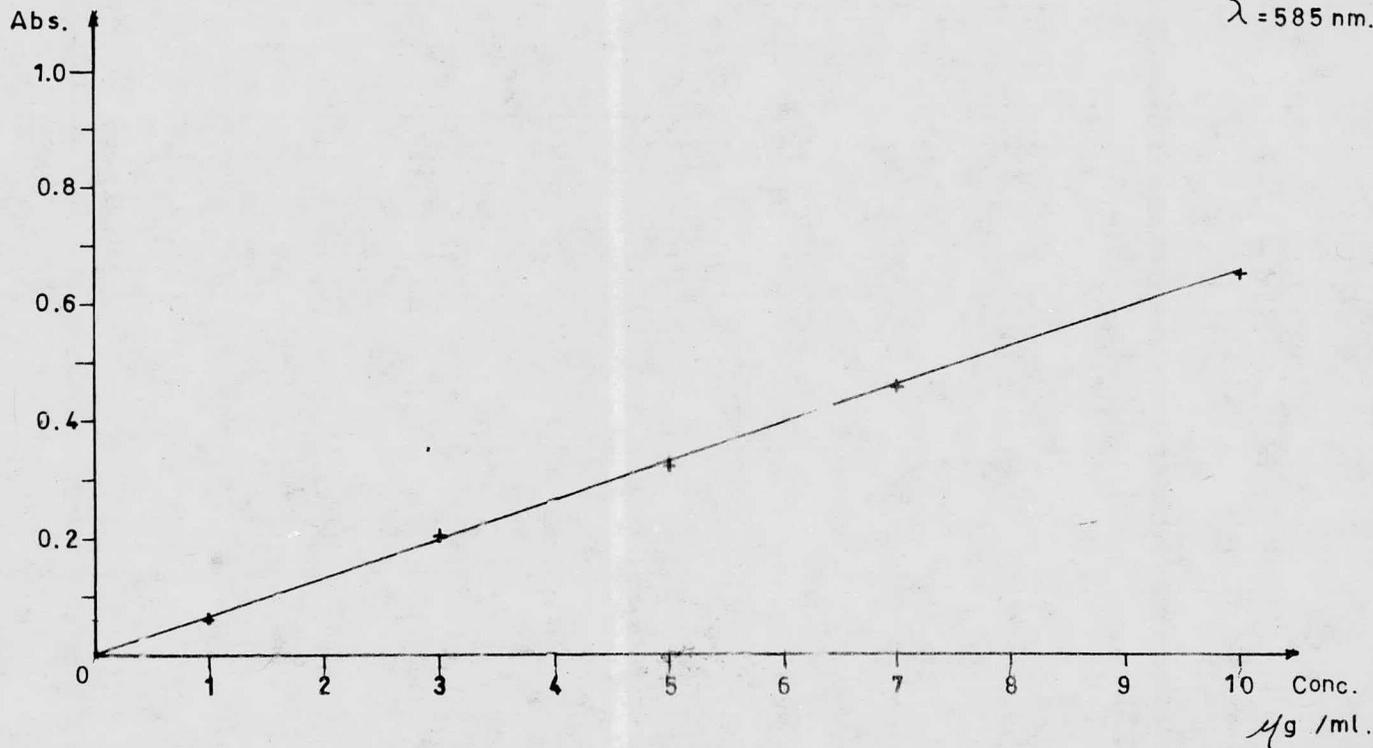


fig. 15

IV.- DETERMINACION DE SULFATOS POR EL METODO

TURBIDIMETRICO.

Soluciones Empleadas. -

1 .- Solución Acondicionadora.

Se mezclan 50 mls. de glicerina con una solución que contenga 30 mls. de ácido Clorhídrico concentrado, 300 mls. de agua destilada, 100 mls. de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 gr. de Cloruro de Sodio.

2 .- Cloruro de Bario.

En cristales, 20 a 30 mallas, calidad ACS.

3 .- Solución Patrón de Sulfato.

Pesar 147.9 mg. de Na_2SO_4 anhidro en 100 mls. de agua destilada.

1.00 ml. = 100 mg. de SO_4 .



Determinación de Sulfatos por el Método Turbidimétrico. -

Técnica.

En un matraz se pesan 250 mg. de detergente y se afora a 500 mls. Se toma una alícuota de 50 mls. y se afora a 100 mls., en un matraz erlenmeyer, se adicionan 5 mls. de solución acondicionadora y se pone en agitación continua en un agitador magnético; mientras se está agitando, se le agregan una cucharadita de Cloruro de Bario y a partir de este instante se toma el tiempo, agitándose exactamente 1 minuto con velocidad constante.

Inmediatamente después de que termina el período de agitación se vierte parte de la solución en la celda del fotómetro y se mide su turbidez a intervalos de 20 seg. durante 4 minutos.

Generalmente se obtiene la turbidez máxima dentro de los 2 minutos y a partir de entonces se mantienen constantes las lecturas de 3 a 10 minutos. Se considera la lectura de turbidez a la lectura máxima en el período de 4 minutos. Se estima la concentración de sulfato en la muestra, comparando la lectura frente a una curva estandar obtenida por el mismo procedimiento con las soluciones patrones de sulfato; cubriendo un rango de 0 a 45 mg/litro.

Preparación de Curva Estandar

Tubo	Sol. Estandar	H ₂ O	Sol. Acondicionadora	BaCl ₂
1	0 mls.	100 mls.	5 mls.	1 cucharadita
2	5 "	95 "	5 "	1 "
3	15 "	85 "	5 "	1 "
4	25 "	75 "	5 "	1 "
5	35 "	65 "	5 "	1 "
6	45 "	55 "	5 "	1 "
7	60 "	40 "	5 "	1 "



Aparato usado en la determinación de Sulfatos. Espectrofotómetro

Bausch and Lomb Modelo Espectronic 20 a una longitud de Onda $\lambda = 420 \text{ nm.}$

Resultados. -

Curva Estandar de Sulfatos.

Tubo	% T	Conc. μ g./ml.
1	0.0	0
2	95.0	5
3	78.0	15
4	64.0	25
5	52.0	35
6	43.0	45
7	33.5	60

Problemas. -

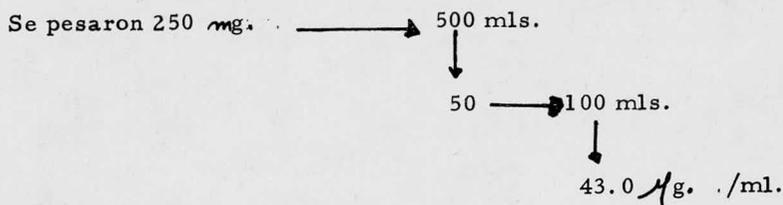
Mta. #	%T	Conc. μ g/ml	% de sulfato
1	45.0	43.0	17.2
2	48.0	39.5	15.8
3	44.0	44.0	17.6
4	47.0	40.5	16.2
5	43.0	45.0	18.0
6	45.0	43.0	17.2
7	45.0	43.0	17.2
8	47.0	40.5	16.2
9	49.0	38.5	15.4
10	48.0	39.5	15.8

Mta. #	%T	Conc. μ g/ml	% de Sulfatos
11	46.0	41.5	16.6
12	50.0	37.5	15.0
13	44.0	44.0	17.5
14	47.0	40.5	16.2
15	42.0	47.5	19.0
16	48.0	39.5	15.8
17	49.0	38.5	15.4
18	43.0	45.0	18.0

Cálculos.

Los resultados de esta práctica se tomaron de la curva de calibración considerándose en cuenta todas las diluciones efectuadas.

Ejemplo: muestra # 1.



$$43.0 \mu\text{g.} \text{ --- } 1 \text{ ml.}$$

$$X \text{ --- } 100 \text{ mls.}$$

$$X = 4,300 \mu\text{g.}$$

$$4,300 \mu\text{g.} \text{ --- } 50 \text{ mls.}$$

$$X \text{ --- } 500 \text{ mls.}$$

$$X = 43,000 \mu\text{g.} = 43.0 \text{ mg.}$$

$$250 \text{ mg.} \text{ --- } 100\%$$

$$43.0 \text{ mg.} \text{ --- } X$$

$$X = 17.2 \% \text{ de sulfatos.}$$

$$\frac{Z \times 100 \times 10}{1000} \times \frac{100}{250} = \%$$

Z = concentración

$Z \times 0.40 = \% \text{ de sulfatos.}$

factor = 0.40

CURVA ESTANDARD DE SULFATOS

$\lambda = 420 \text{ nm.}$

% Trans.

100

90

80

70

60

50

40

30

20

0

15

30

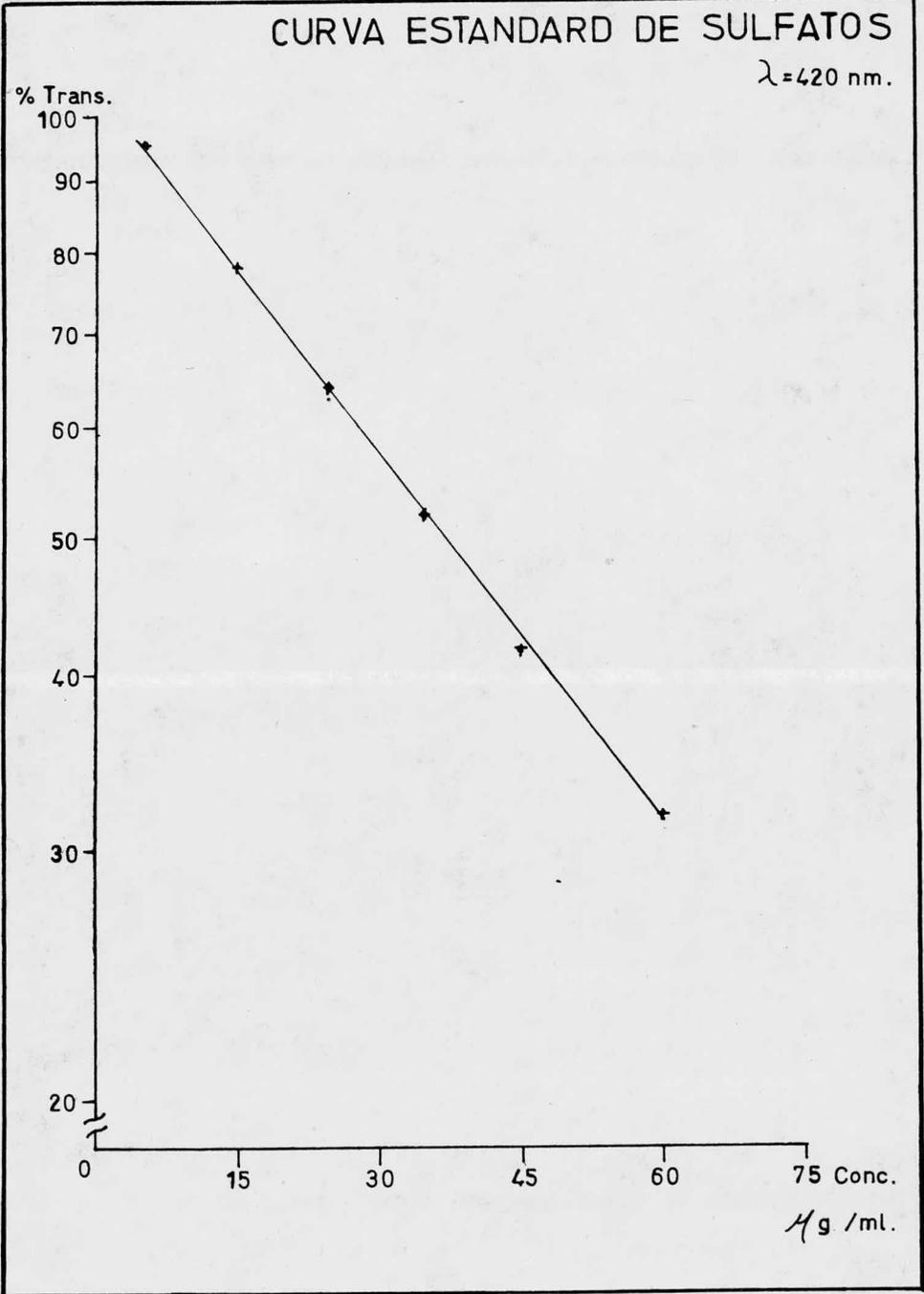
45

60

75 Conc.

$\mu\text{g. /ml.}$

fig. 16



DETERMINACION DE SODIO Y POTASIO POR EL METODO FOTOMETRICO DE FLAMA. -

Soluciones Empleadas. -

- 1 .- Solución Stock de Sodio. - Se pesan 2.542 g. de cloruro de sodio, previamente deshidratado a 140 °C y se diluyen a 1 litro con agua desionizada. La solución contiene 1.0 mg. de sodio por ml. de solución.
- 2 .- Solución Stock de Potasio. - Se pesan 1.907 g. de cloruro de potasio, previamente deshidratado a 110°C y se diluyen a un litro con agua desionizada. La solución contiene 1.0 mg. de potasio por ml. de solución.
- 3 .- Agua Desionizada.
- 4 .- Solución standar de Potasio. - Se toma una alícuota de 10 mls. de la solución Stock de Potasio, se diluye a 100 mls. en un matraz aforado con agua desionizada. La solución contiene 0.1 mg. por ml. de solución.

Técnica. -

Se pesan 250 mg. del detergente y se diluyen en 500 mls. de agua desionizada, se guardan las soluciones en frascos de polietileno.

Se construyen curvas de calibración para el sodio y para el potasio de la siguiente manera:

Curva de Calibración para Sodio.

Tubo	Sol. Stock.	H ₂ O	Conc. μ g. /ml.
1	0 mls.	100 mls.	0
2	1 "	99 "	10
3	2 "	98 "	20
4	5 "	95 "	50
5	10 "	90 "	100
6	15 "	85 "	150

Curva de Calibración para Potasio.

Tubo	Sol-Standar	H ₂ O	Conc. μ g. /ml.
1	0 mls.	100 mls.	0
2	2 "	98 "	2
3	4 "	96. "	4
4	6 "	94 "	6
5	8 "	92 "	8
6	10 "	90 "	10

Una vez preparadas las soluciones necesarias para las curvas de calibración, se procede a calibrar el aparato que se vaya a usar. Se lee el manual de instrucciones que acompaña al instrumento particular, antes de

intentar cualquier operación. Se abre la presión del aire (u oxígeno) y después la presión del combustible (gas de la ciudad, propano, hidrógeno o acetileno) inmediatamente después acerque el cerillo encendido a un lado del quemador y ligeramente arriba de la boca del mismo. Con la flama ardiendo adecuadamente, el filtro correcto o el monocromador fijo a una longitud de onda (Sodio = 589 nm. Potasio = 768 nm. , se introduce agua tridesilada o de preferencia desionizada, dentro del atomizador y se registra la emisión de fondo, se ajustan los controles para tener el aparato en cero. Después se introduce el estandar de comparación más concentrada y se ajusta la sensibilidad de tal manera que el máximo de lectura de la escala sea alcanzada, se repite la lectura cero, y se hace el ajuste que sea necesario; estos 2 pasos se repiten hasta que las lecturas duplicadas estén dentro de una división de la escala de las 100 divisiones totales. Una vez calibrado el aparato se introducen los estandares de concentración más baja y se anotan las lecturas respectivas.

Las lecturas del aparato se anotan en el eje de las ordenadas y la conc. en el eje de las absisas. Las lecturas de los problemas, se estrapon en la curva de calibración.

Aparato usado en las determinaciones de sodio y potasio espectrofotómetro de flama. Flamometro de evans.

Resultados para Curva de Sodio.

Tubo	Lectura
1	0
2	7.0
3	13.0
4	32.0
5	63.0
6	94.0

Resultados para Curva de Potasio.

Tubo	Lectura
1	0
2	12
3	27
4	42
5	56
6	70

Am
—

Resultado de la Determinación de Sodio en las Muestras

# Muestra	Lectura	Conc. Mg. /mls.	% de Sodio
1	39	61	12.2
2	38	60	12.0
3	36	57	11.4
4	37	58	11.6
5	38	60	12.0
6	36	57	11.4
7	42	67	13.4
8	40	63	12.6
9	37	58	11.6
10	42	67	13.4
11	38	60	12.0
12	41	65	13.0
13	28	45	9.0
14	39	61	12.2
15	25	39	7.8
16	24	38	7.6
17	38	60	12.0
18	40	63	12.6

En la determinación de Potasio, no se obtuvieron resultados. Se hicieron varias pruebas y todas fueron negativas.

Cálculos. -

El porcentaje de Sodio se determinó de la curva de calibración tomando en cuenta las diluciones hechas.

Ejemplo: muestra # 1.

Se posaron 250 mg. del detergente y se diluyen a 500 mls. con agua desionizada.

La lectura que dio el fotómetro de flama fue de 39, extrapolando en la curva de calibración nos da una conc. de $61 \mu\text{g. /ml.}$

$$61 \mu\text{g.} \quad \text{---} \quad 1 \text{ ml.}$$

$$X \quad \text{---} \quad 500 \text{ mls.}$$

$$X = 30,500 \mu\text{g.} = 30,500 \text{ mg.}$$

$$250 \text{ mg.} \quad \text{---} \quad 100 \%$$

$$30,500 \text{ mg.} \quad \text{---} \quad X_2$$

$$X_2 = 12.20 \% \text{ de sodio.}$$

De la misma manera se determinaron los porcentajes de las 18 muestras.

Lectura
Potenciometrica

CURVA ESTANDARD DE SODIO

$\lambda = 589 \text{ nm.}$

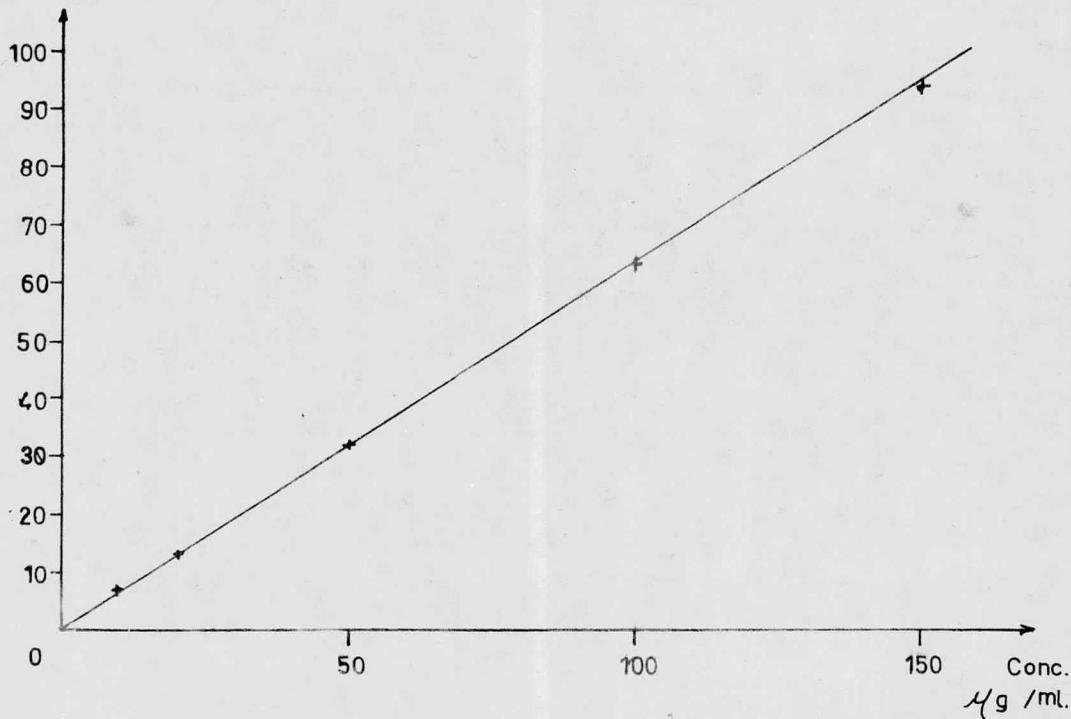


fig. 17

CURVA ESTANDARD DE POTASIO

$\lambda = 768 \text{ nm.}$

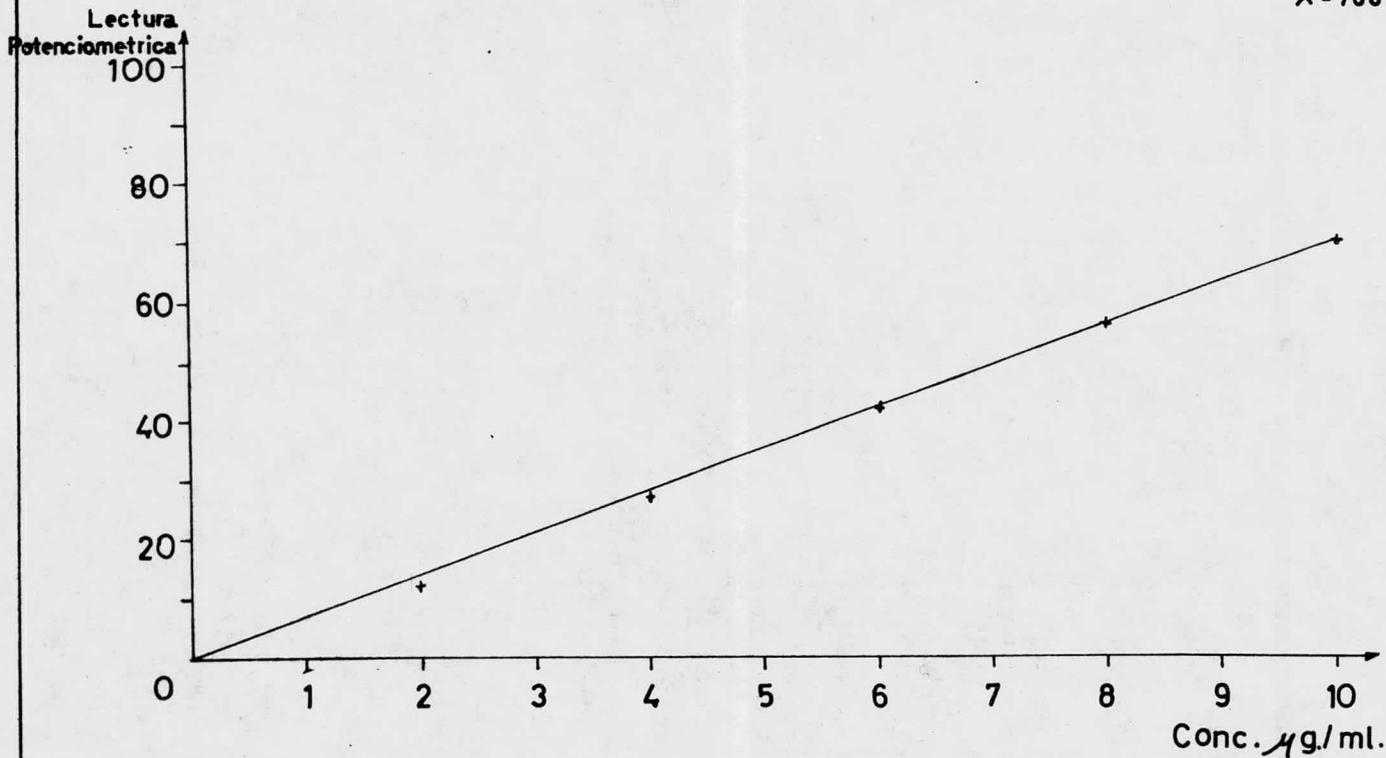


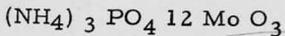
fig 18

C A P I T U L O I I I

C O N C L U S I O N E S .

En este estudio, se determinaron los porcentajes de los componentes inorgánicos más importantes de los detergentes en polvo, donde cada uno realiza una o varias funciones específicas.

En la determinación de fosfatos usando el método del vanadomolibdato de amonio, se obtuvo el % de fosfato como fosfomolibdato de amonio.



En esta determinación se observó, que la hidrólisis de polifosfatos es un paso importante en la reacción, ya que, ésta es específica para el ión ortofosfato o su forma protonada.

El color desarrollado por las muestras y los patrones, fueron estables durante 20 min.

Los resultados obtenidos en esta determinación, fueron comparados con los resultados del método por titulación, que anteriormente usaban en el laboratorio central de la SSA., los cuales fueron similares. Se llegó a la conclusión de que, este método es más sensible y más rápido por lo que disminuye el % de error del método anterior.

En la determinación de silicatos se llevó a cabo la reacción entre un silicato y un molibdato en condiciones ácidas, con una posterior reducción y nos formó un complejo de color azul. Se comprobó que éste método es satisfactorio dando una sensibilidad a la sílice y prácticamente no hubo interferencia de fosfatos, taninos, color y turbidez.

El color desarrollado de color azul tanto en las muestras como en los patrones, fue estable por 10 hrs. Para lograr la máxima exactitud se usaron reactivos exentos de sílice, el agua que se usó fue tridestilada y embasada en garrafones de plástico, lo mismo que los reactivos y las muestras problemas. En esta determinación se cuantificó la cantidad de silica obteniéndose el resultado en forma de sílice (SiO_2).

El método colorimétrico para cuantificar boro descrito en éste trabajo, es aplicable para bajas concentraciones de boro. En éste método no interfirieron ninguno de los iones presentes en los detergentes, es un método en el cual se usa ac. sulfúrico concentrado por lo que se debe trabajar con mucho cuidado, Fue necesario hacer una destrucción de la materia orgánica, haciendo primero una alcalinización, después se evaporó y por último se calcinó la muestra, por esta razón el método no es muy rápido pero si es muy sensible y preciso para cuantificar partes por millón de boro.

El efecto del ac. carmínico fue probado en varias concentraciones, desde 0.1 % hasta 0.005 % en ac. sulfúrico concentrado, siendo ésta última, la conc. que se usó en la determinación.

El color desarrollado rojo azulado, tanto en las muestras como en los patrones fue estable por 4 hrs. Después de 10 hrs. las soluciones cambiaron de color, del rojo azulado a un tono café.

En la determinación de sulfatos por el método turbidimétrico, los

resultados obtenidos se consideraron buenos debido a que el método es muy exacto; la reacción se llevó a cabo con mucho cuidado, agitando en cada muestra durante 1 min. con una velocidad constante, después de 2 min. la variación en la lectura fue casi nula en algunas y en otras fue completamente nula hasta los 10 min.

Este es un método bastante rápido y preciso ya que no interfieren los iones presentes en los detergentes, ni la temperatura.

En esta determinación no fue posible usar un turbidímetro o nefelómetro por lo que se usó el mismo aparato usado en las demás determinaciones. (Espectrofotómetro Baush and Lomb Modelo Espectronic 20)

El método de fotometría de flama es un método rápido para cuantificar los metales alcalinos, principalmente sodio y potasio, además de que es el mejor método de que se dispone. Se obtuvieron buenos resultados siguiendo las indicaciones del manual de operación del aparato y evitando las interferencias a las que está expuesta la determinación, como: comprobar con soluciones patrones, que el aparato está en buenas condiciones, que no se produzcan polvos o se fume donde se está trabajando, las muestras y los reactivos se deben guardar en recipientes de plástico, si las muestras están muy concentradas, se deben hacer diluciones, filtrar las muestras si es necesario, y sobre todo se debe usar agua tridestilada y desionizada.

De las 18 muestras analizadas en cada determinación se sacó un pro

medio ya que la variación entre una muestra y otra, no es muy grande, con ésto se comprueba que las 18 muestras de detergente tienen una si militud en su formulación. Todas las muestras analizadas fueron proporcionadas por el Lab. Central de SSA. Siendo todas, muestras de los detergentes más comunes en el mercado.

% de Fosfatos. -	19.6
% de Silicatos. -	8.2
% de Boratos. -	0.15
% de Sulfatos. -	16.70
% de Sodio, -	11.54
% de Potasio. -	0.0

La cantidad total de componente inorgánico determinada en un detergente es de 56.19% promedio.

C A P I T U L O I V

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Robinson, W.J. Traducción por Dr. Otin L.S.
Principios de Análisis Instrumental.
Capítulos 2,3,8, y 9.
Edit. Acribia Zaragoza-España (1974).
- 2.- Skoog, D.A., West, M.D. Traducción por Armer, A.V.
Fundamentos de Química Analítica.
Capítulos 2,3,4,9 y 11.
Nueva Editorial Interamericana, S.A. de C.V. México (1975).
- 3.- Vogel, I.A. Traducción por Catalano, M.
Química Analítica Cuantitativa.
Vol II Capítulo V
Edit. Kapelusz Buenos Aires-Argentina (1969).
- 4.- Am. Public Health Assoc. "Standard Methods of Water Analysis.
8th ed. pags. 103-5 y 246-51, New York (1936).
- 5.- Enciclopedia de Tecnología Química.
Vol VI pags. 363-416
Facultad de Química.
- 6.- Barnes, R.B., Richardson, D., Berry, J.W. and Hood, R.L. Ind.
and Eng. Chem, 17, 10, 605-11 (1945).
- 7.- Berger, K.C. and Truog, E., *ibid*, 11, 10540-5 (1939).
- 8.- Berry, J.W., Chappell, D.G. and Barnes, R.B.,
Ibid, 18, 1, 19-24 (1946).
- 9.- Boltz, D.F. and Mellon, M.G., *Analytical Chemistry* 19, 873
(1947).
- 10.- Bunting, W.E., *Ind. Eng. Chem.*, 16, 10, 612-5, (1944).
- 11.- Carlson, A.B. and Banks, C.V., *Analytical Chemistry*, 24, 3,
472 (1952).
- 12.- Crouch, S.R., and Malmstadt, H.V. *Ibid*, 39, 10, 1084-8
(1967).
- 13.- Gilbert, P.T., Haves, R.C., and Beckman, A.C. *Ibid*, 22, 6,
772-80 (1950).
- 14.- Hatcher, J.T. and Wilcox, L.V., *Ibid*, 22, 4, 567-9 (1950).
- 15.- Kahler, H.L., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 13, 536 (1941).
- 16.- Kriz, G.S. Jr. and Kriz, K.D., *Journal of Chem.
Education*, 48, 8, 551-2 (1971).

- 17.- Luke, C.L., Analytical Chemistry, 27, 7, 1150-5 (1955).
- 18.- Meloche, V.W., Ibid, 28, 12, 1844-7 (1956).
- 19.- Mohring, J.R., Journal of Chemical Education, 49, I, 15-18 (1972).
- 20.- Noll, C.A. and Maguire, J.J., Ind. and Eng. Chem, 14, 7, 569-71 (1942).
- 21.- Schwartz, M.C., Ibid, 14, 11, 893-5 (1942).
- 22.- Sheen, R.T., Kahler, H.L. and Ross, E.M., Ibid, 7, 4, 462-5 (1935).
- 23.- Silverman, L. and Trego, K., Analytical Chemistry, 25, 8, 1264-7 (1953).
- 24.- Strickland, J.H., J.H.D. Strickland, 74, 872-6 (1952).
- 25.- Tung, D. Whei, C. and Robinson, R.J., Analytical Chemistry, 25, 4, 646-8 (1953).
- 26.- Van Wazer, J.R., Griffith, E.J. and Mc. Cullough, J.F., J. Am. Chem. Soc., 77, 287-91 (1955).
- 27.- Wilcox, L.V., Ind. and Eng. Chem., 4, I, 39-42 (1932).
- 28.- Woods, J.T. with Mellon, M.G., Ind. Eng. Chem. Anal., 13, 760-4 (1941).

Tesis por computadora
único sistema en el país

TESIS

RAPIDAS

Paseo de las Facultades Núm. 34 Locales C-D

Tels. 550-86-32 y 550-87-43

1000