

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**TITULACION DE CARBONATOS NATURALES CON
INDICADORES FLUORESCENTES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
MARIA ROSA HUERTA GALLARDO



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.

Jurado asignado originalmente
según el tema.

PRESIDENTE Ing. Alberto Obregón Pérez.
VOCAL Quím. Elvia Martínez I.
SECRETARIO Quím. Selma Sonia Sosa S.
1er. SUPLENTE Quím. Sara Obregón Romo.
2o. SUPLENTE Quím. Ma. del Carmen Olmos P.

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA.

Sustentante

Ma Rosa Huerta Gallardo
María Rosa Huerta Gallardo.

Asesor del tema

Ing. Alberto Obregón Pérez.

Todo lo que he logrado hasta la culminación de este trabajo, fue y ha sido obra de las personas más dulces e increíbles, a quienes deberé no sólo una carrera profesional, sino también los momentos más incomparables. De ellos he tenido el amor, apoyo e impulso, necesarios para el desarrollo de cualquier ser.

Estas personas tan singulares son: mis padres y mis dos hermanos; de ellos es el éxito de todos los resultados por nuestros esfuerzos. A Poncho, Evita, José Alfonso y Chuchín les doy -- las gracias y les dedico éste nuestro gran anhelo.

A Dany con cariño, por su dulce compañía.

No podría dejar de agradecer al Ing. Alberto Obregón su valioso asesoramiento y su gran calidad humana. A las maestras Elvia Martínez I. y Selma S. Sosa, les agradezco tanto su colaboración profesional, como la amistad tan limpia que me brindaron.

I N D I C E .

C A P I T U L O I .

INTRODUCCION	1
--------------------	---

C A P I T U L O I I .

GENERALIDADES	3
11.1 Clasificación de las rocas	3
11.2 Métodos generales para determinación de CO ₂	4
11.2.1 Ignición simple	5
11.2.2 Evolución del CO ₂	6
11.2.3 Absorción del CO ₂	10
11.2.4 Método por precipitación	10
11.2.5 Titulación ácido-base	12
11.3 Métodos adicionales	12
11.3.1 Determinación flamométrica de calcio	13
11.3.2 Determinación de calcio con KMnO ₄ ..	13
11.3.3 Determinación de calcio y magnesio - con versenato de sodio	14

C A P I T U L O I I I .

INDICADORES	15
III.1 Aspectos generales sobre análisis volumétrico	15
III.2 Indicadores de pH	16
III.2.1 Características de los indicadores coloridos	16
III.2.2 Rango del indicador	17
III.2.3 Criterio de selección de un indicador ácido-base	18
III.3 Indicadores fluorescentes	20
III.3.1 Propiedades características de los indicadores fluorescentes ..	20
III.3.2 Titulaciones fluorescentes	21
III.3.2.A Fuente luminosa	21
III.3.2.B Prueba del poder fluorescente de la solución a titular	22
III.3.2.C Material recomendado	22
III.3.3 Desventajas de los indicadores fluorescentes	23
III.3.4 Indicadores similares a los indicadores fluorescentes	23

C A P I T U L O I V .

PARTE EXPERIMENTAL	25
IV.1 Conceptos teóricos importantes en la titulación de carbonatos naturales	25
IV.1.1 Muestras	25
IV.1.2 Método ideal	27
IV.1.3 Reacciones involucradas en la titulación y deducción del pH en el punto final a partir de ellas	28
IV.1.4 Selección de los indicadores fluorescentes	31
IV.2 Determinación de CO ₂ en carbonatos naturales por titulación ácido-base	31
IV.2.1 Técnica	33
IV.2.2 Reactivos	33
IV.2.3 Cálculos	34
IV.3 Determinación de CO ₂ en muestras preparadas, por titulación ácido-base	34
IV.3.1 Preparación de las muestras	36
IV.3.2 Técnica	36
IV.4 Diseño de la cámara de titulación	37
IV.5 Resultados	40

IV.5.1	Muestras de carbonatos naturales ..	40
IV.5.2	Resultados obtenidos de las muestras preparadas	42
IV.5.3	Otros resultados obtenidos	42

C A P I T U L O V.

CONCLUSIONES	48
--------------------	----

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

CAPITULO I.

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

Cuando se trata de hacer titulaciones de carbonatos naturales existe un gran problema, ya que la mayoría de las soluciones obtenidas al disolver la muestra, son sumamente turbias a consecuencia de la gran cantidad de materia insoluble que poseen.

Una de las técnicas para cuantear la cantidad de carbonatos contenidos en las muestras es por métodos indirectos, o sea, obteniendo la cantidad de CO_2 desprendido al ser titulada la muestra por el método ácido-base y después relacionándola con el contenido tanto de carbonato de calcio como de magnesio, determinados por otros métodos (como complejometría, óxido-reducción, flamometría, etc.). Se usan como indicadores fenoftaleína, anaranjado de metilo o azul de bromofenol (éste último parece ser el más indicado para estos casos).

En muchas de las determinaciones, debido a la turbiedad de las soluciones el vire del indicador no se aprecia, sobre todo en las muestras de caliza, las cuales presentan el mayor contenido de impurezas cuando son de mala calidad.

Revisando la literatura se encontró, que los indicadores fluorescentes han resultado sumamente útiles en industrias como la de alimentos y de fermentaciones. Dentro de las titulaciones hechas en estas industrias están comprendidas las de vinos y licores altamente coloridos, jugos de frutas, vinagres oscuros y extractos de plantas. En la industria farmacéutica se han empleado por ejemplo para determinaciones de tintes. Como se puede ver toda esta serie de sustancias son intensamente coloridas, turbias u opacas.

Estos indicadores se han usado para métodos de óxido-reducción y complejometría. El propósito de esta tesis, es probar que el uso de los indicadores fluorescentes se puede extender hacia la titulación de carbonatos naturales, obteniendo resultados tanto o más exactos que aquéllos obtenidos con los indicadores, como azul de bromofenol o anaranjado de metilo. El único instrumento adicional requerido en estas titulaciones es una lámpara de luz ultravioleta de longitud de onda larga.

CAPITULO II.

GENERALIDADES.

II.1 Clasificación de las rocas.

Las rocas se dividen en dos grandes grupos: las rocas carbonatadas y las rocas silicatadas. Cuando una roca está constituida fundamentalmente por carbonato de calcio recibe el nombre de caliza o calcita, según la estructura bajo la que se presenta, pues la primera es amorfa y la segunda cristalina (8).

La clasificación de una roca compuesta no sólo por carbonato de calcio, sino también por carbonato de magnesio en cantidades considerables, se hace tomando en cuenta las proporciones encontradas de ambos carbonatos. En el caso de ser la parte del carbonato de calcio mayor a la del carbonato de magnesio, la roca se llama caliza-dolomítica. Si la cantidad de los dos carbonatos da como resultado el compuesto estrictamente equimolecular de los carbonatos de calcio y magnesio, la roca se denomina dolomita. Para algunos fines prácticos, generalmente se les da el nombre de dolomitas a las rocas con cantidades similares de carbona-

tos de calcio y magnesio. Cuando el constituyente fundamental es el carbonato de magnesio la roca se clasifica como una magnesita.

Para probar la existencia de carbonatos en una roca, se dispone de pruebas tan fáciles como su solubilidad en soluciones de ácidos (6). La calcita es fácilmente soluble en dichas soluciones mostrando una efervescencia muy marcada, a diferencia de rocas como la magnesita o la dolomita que a veces llegan a ser casi insolubles, provocando muy poca o ninguna efervescencia.

Es necesario hacer notar, que el criterio de clasificación anteriormente mencionado, no debe ser tomado en cuenta de manera muy estricta; como las rocas carbonatadas contienen grandes cantidades de CO_2 formando carbonatos de calcio y magnesio, si se mide la cantidad de dióxido de carbono, es posible hacer una relación para indicar la cantidad de carbonatos contenidos.

11.2 Métodos generales para determinación de CO_2 .

Los métodos para determinar el contenido de CO_2 son muy variados y van desde una simple ignición, hasta su análisis en aparatos muy complicados.

Los métodos más comunes para la determinación del CO_2

se pueden clasificar bajo cinco formas:

- a).- Ignición simple.
- b).- Evolución del CO_2 .
- c).- Absorción del CO_2 .
- d).- Por precipitación.
- e).- Por titulación ácido-base.

La selección de cualquiera de ellos depende de la cantidad factible de carbonatos, de la precisión requerida en los resultados, del material de laboratorio disponible y - del tiempo necesario para efectuar el análisis.

11.2.1 Ignición simple.

Este método consiste en tomar la pérdida en peso, resultado de la ignición de la muestra, como la medida del - porcentaje del dióxido de carbono en dicho compuesto, pues to que, la mayor parte de ella es consecuencia de la evolución del dióxido de carbono (3).

De los procedimientos enlistados, éste es el menos -- preciso y el más rápido. Posee varios inconvenientes debido a que la pérdida del peso, no sólo se relaciona con la evolución del dióxido de carbono contenido en la muestra, sino también a la pérdida de agua y a la oxidación de la - materia orgánica. Además, se encuentran presentes otras --

fuentes de error como lo son: la oxidación de los sulfuros, de las sales ferrosas; la descomposición de los sulfatos y la volatilización del cloruro de potasio.

11.2.2 Evolución del CO₂.

En este método indirecto se provoca la evolución de CO₂ por la acción de un ácido, la cual origina una pérdida en peso y se considera la cantidad del gas contenida en la muestra (5). Esta técnica es fácil y rápida de efectuar, aunque carece de precisión. No se recomienda para muestras con cantidades de CO₂ pequeñas.

Para hacer la determinación se dispone de un aparato muy simple llamado alcalímetro; uno de estos alcalímetros es el mostrado en la figura No. 1. El aparato debe pesarse rápidamente con el objeto de no introducir un error en la determinación, ya que el peso del alcalímetro cuando está lleno es muchísimo mayor comparado a la pérdida en peso, y por lo tanto, cosas tan simples como la condensación de la humedad del ambiente sobre las paredes externas del alcalímetro afectan a la determinación.

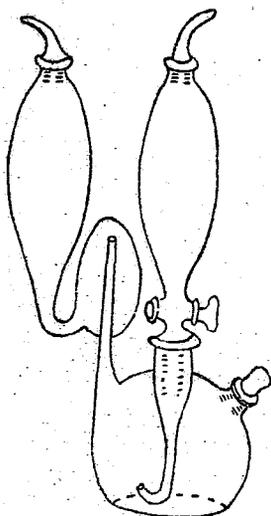


Figura No. 1.
Alcalímetro usado para la
determinación de CO_2 .

Shapiro (15), describe dos métodos más sencillos, basados en la evolución del CO_2 , éstos principalmente sirven para rocas silicatadas con un contenido menor del 3%. El primero de ellos es una técnica restringida para muestras con un contenido de CO_2 mayor del 0.1%, en la cual, el dióxido de carbono evolucionado de una muestra de roca pulverizada, se atrapa en una pequeña protuberancia de un tubo de ensayo modificado (figura No. 2), el volumen del gas producido se mide mediante el tratamiento similar de una muestra estándar, tomada como punto de comparación. La ---

gran ventaja de este método es la rapidez para analizar las muestras y los valores obtenidos no varían demasiado de los reales, pues se ha estimado una desviación de $\pm 0.02\%$ de CO_2 .

Para realizar este análisis, la muestra se pulveriza con anterioridad; durante este proceso de molienda hay una pequeña depositación de hierro metálico en ella, el cual puede reaccionar y producir hidrógeno gaseoso junto con el CO_2 , dando como resultado una fuente de error en la determinación, para evitar esto se recomienda agregar un poco de cloruro mercúrico.

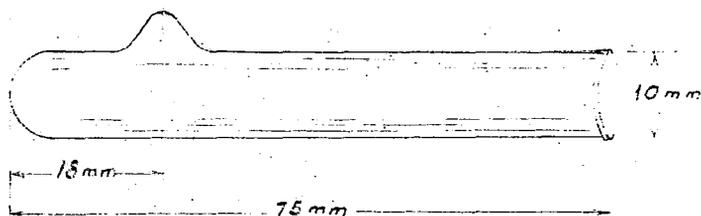


Figura No. 2.
Tubo de ensayo modificado para determinaciones de cantidades pequeñas de CO_2 .

El segundo método descrito por Shapiro, es aplicable a muestras de rocas con un contenido de CO_2 superior a 0.1% e inferior a 3%. El análisis se hace en un tubo provisto de un brazo lateral (figura No. 3). El desprendimien

to del dióxido de carbono es ocasionado por la acción de un ácido y el calentamiento de la muestra. Este gas se escapa por el brazo lateral causando una diferencia de volumen medida en forma longitudinal, usando una escala en milímetros. El tratamiento similar de un estándar, sirve como punto de comparación para calcular la concentración de CO_2 en la muestra.

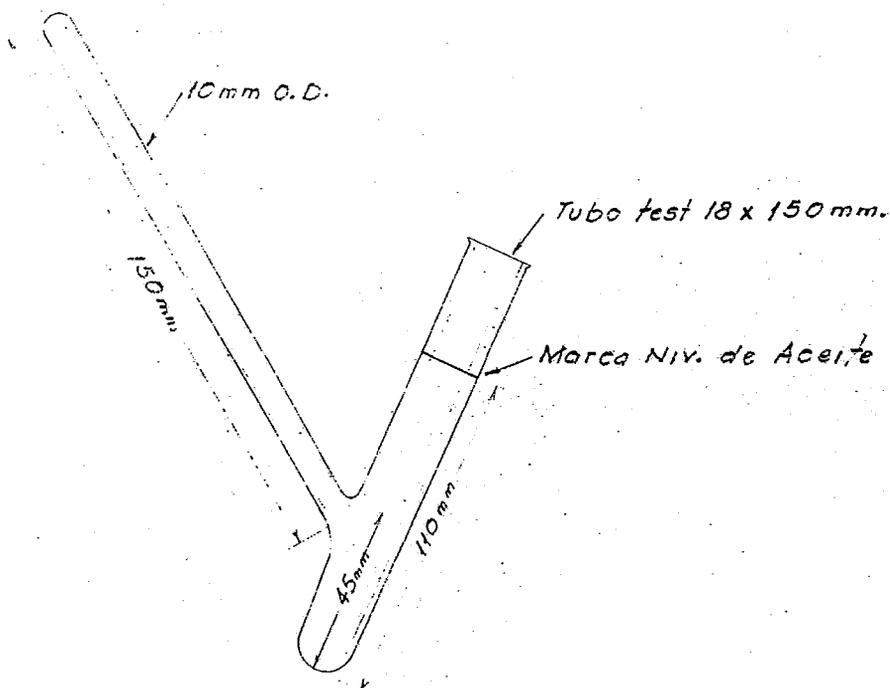


Figura No. 3.
Tubo de ensayo con brazo lateral para determinaciones de CO_2 .

11.2.3 Absorción del CO_2 .

Este método en realidad no está basado en una técnica puramente de absorción, sino más bien en una técnica de evolución-absorción. El método es propio para muestras con concentraciones de CO_2 muy elevadas.

A grandes rasgos, el procedimiento consiste en la descomposición de la muestra por ebullición, en presencia de un volumen pequeño de ácido. Debido a esto, se ocasiona un desprendimiento de CO_2 , que junto con el aire encontrado en el sistema son medidos en una bureta para gas. Este gas se burbujea en una solución de hidróxido de potasio, el -- cual actúa como absorbente del dióxido de carbono, y el -- aire no absorbido regresa a la bureta. La diferencia entre las dos lecturas representará el contenido de CO_2 en la -- muestra.

El aparato empleado para la determinación es más elaborado en comparación con los anteriormente usados (figura No. 4).

11.2.4 Método por precipitación.

Esta técnica es volumétrica (8). Requiere de la elaboración de dos procedimientos: el primero, la descomposi---

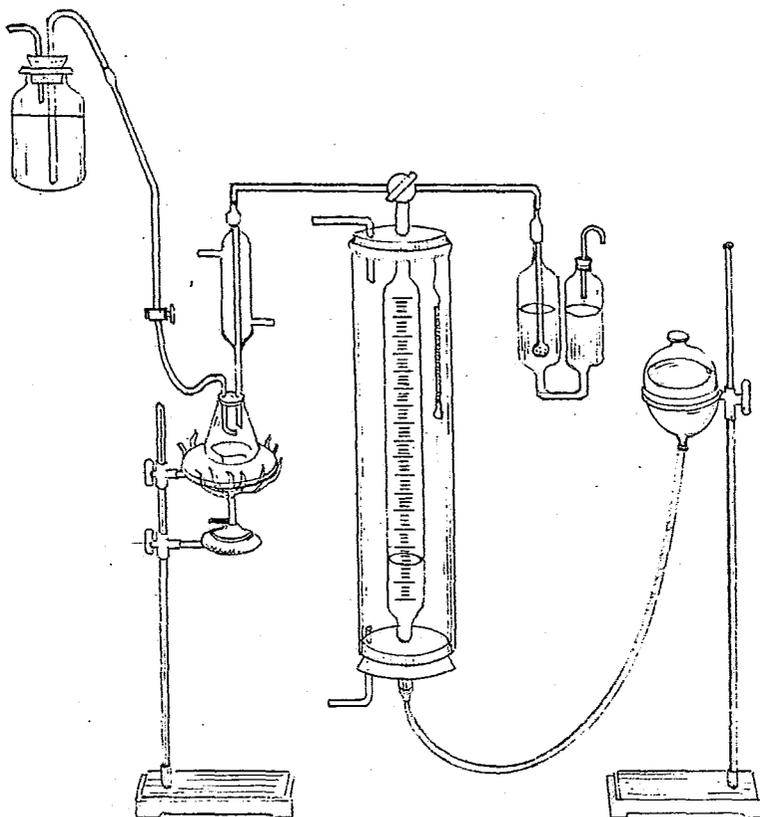
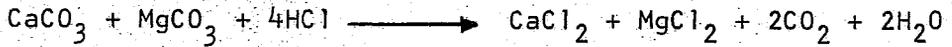


Figura No. 4.
Aparato para determinaciones de CO_2 en muestras con gran contenido de carbonatos.

ción de la muestra para provocar el desprendimiento de CO_2 , el cual se burbujea en un volumen mayor de hidróxido de bario necesario, hasta que no hay más producción de un precipitado. El segundo procedimiento, es la retrotitulación del exceso de hidróxido de bario con un ácido estándar, usando como indicador fenoftaleína o azul de timol. La reac

ción efectuada entre la muestra y el hidróxido de bario es la siguiente:



11.2.5 Titulación ácido-base.

Es una técnica volumétrica (4), llevada a cabo al tratar una pequeña cantidad de muestra, ya sea por un método directo o indirecto. Para analizar la cantidad de CO_2 , en el método directo se tiene la acción única del ácido sobre la muestra. En el indirecto se hace determinando el volumen de ácido agregado en exceso, por retrotitulación con una base, para obtener así el volumen real de ácido que reaccionó con los carbonatos de la muestra.

11.3 Métodos adicionales.

Una vez determinada la cantidad de dióxido de carbono en la muestra, se usan técnicas auxiliares para conocer la porción de CO_2 desprendida por la descomposición del CaCO_3 y la parte originada por el MgCO_3 .

11.3.1 Determinación flamométrica de calcio.

Prácticamente, sólo consiste en medir la luminosidad producida por el regreso de un electrón a su estado basal, al ser excitado por una llama de propano. Se prepara para calibrar el aparato una serie de soluciones estándares; en la misma forma se prepara la solución problema. Las lecturas obtenidas de las soluciones estándares se llevan a una gráfica, en donde se interpola después la lectura del problema para conocer la concentración de calcio existente en la muestra, y con este valor se calcula el por ciento de CO_2 que produce.

11.3.2 Determinación de calcio con KMnO_4 .

Una descripción muy detallada de este proceso la da Kolthoff (8). Se basa en la separación del calcio de la muestra, en forma de oxalato de calcio, éste último se disuelve con un ácido fuerte para liberar iones oxálico que se titulan con una solución de permanganato de potasio. Los resultados de esta determinación se espera sean similares a los obtenidos con la técnica flamométrica.

11.3.3 Determinación de calcio y magnesio con versenato de sodio.

El propósito de efectuar esta determinación, es calcular por diferencia la cantidad de magnesio existente en la muestra.

Se disuelve una porción de la muestra con un ácido diluido y se alcaliniza con hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH de diez, posteriormente se titula con versenato de sodio. La gran ventaja de este procedimiento es la claridad para apreciar el vire del indicador.

CAPITULO III.

I N D I C A D O R E S .

III.1 Aspectos generales sobre análisis volumétrico.

Teóricamente una titulación se completa, cuando se ha adicionado una cantidad de solución titulante suficiente, para satisfacer la relación estequiométrica guardada por los reactivos, cuando se expresan en forma de una ecuación química. La exactitud de un análisis volumétrico dependerá, de la selección de un método basado en reacciones químicas cuantitativas rápidas, las cuales produzcan un cambio claramente distinguible (10). Sin embargo, para provocar un cambio en la solución fácilmente visible, se necesita agregar un ligero exceso del titulante. La diferencia entre el punto final visual y el punto final teórico se denomina "error de la titulación". A fin de eliminar al mínimo este error, se hace uso de una técnica que indique clara y exactamente el punto final.

Charlot y Bézier (2) establecen, diferentes métodos de señalar el punto final de una titulación acidimétrica:

- 1.- Por métodos fisicoquímicos.

2.- Por la selección de indicadores de pH apropiados.

El segundo punto es de fundamental importancia para el desarrollo de esta tesis y requiere de una explicación detallada.

III.2 Indicadores de pH.

III.2.1 Características de los indicadores coloridos.

Los indicadores de pH son ácidos o bases débiles de naturaleza orgánica aromática, pues su estructura está formada de dos o más anillos bencénicos unidos por átomos de carbono o nitrógeno. Estos anillos poseen la propiedad de ir modificando su estructura mientras la titulación va avanzando, hasta llegar a una disposición quinoide. Estas formas bencenoide y quinoide del indicador representan las estructuras ácidas y básicas de éste. En el caso de los indicadores de un solo color la forma quinoide es la normalmente colorida; en el caso de los indicadores de dos colores, cada una de las formas presenta una coloración característica.

El color impartido a la solución titulada dependerá entonces del pH al que se encuentre; si la solución titula

da está a una cierta concentración ácida, predominará la forma ácida del indicador y por consiguiente la coloración corresponderá a la de dicha forma. En caso de estar la solución titulada a un pH lo suficientemente alcalino, la forma básica del indicador es prácticamente la única presente, siendo el color de la solución el correspondiente a esta forma. Como la forma ácida y la forma básica pueden coexistir en un momento cercano al punto de equivalencia, el color variará de un límite al otro, de acuerdo a las diferentes proporciones de cada una de las estructuras del indicador.

III.2.2 Rango del indicador.

El rango de pH en donde el indicador cambia su color, se llama rango o intervalo del indicador, generalmente este intervalo abarca más o menos dos unidades de pH (7). Para una mayor comprensión de este intervalo del indicador, la construcción de una gráfica en donde se ilustre el comportamiento del indicador es de suma importancia; en las ordenadas se grafica la cantidad del indicador presente en forma alcalina, y en las abcisas, los valores de pH de la solución de acuerdo a la evolución de la titulación. En la figura No. 5 se ilustra el comportamiento de algunos de --

los indicadores. Nótese que las curvas se aproximan a la abcisa asintóticamente, porque para cada valor de pH hay una relación definida entre la forma ácida y la forma alcalina del indicador.

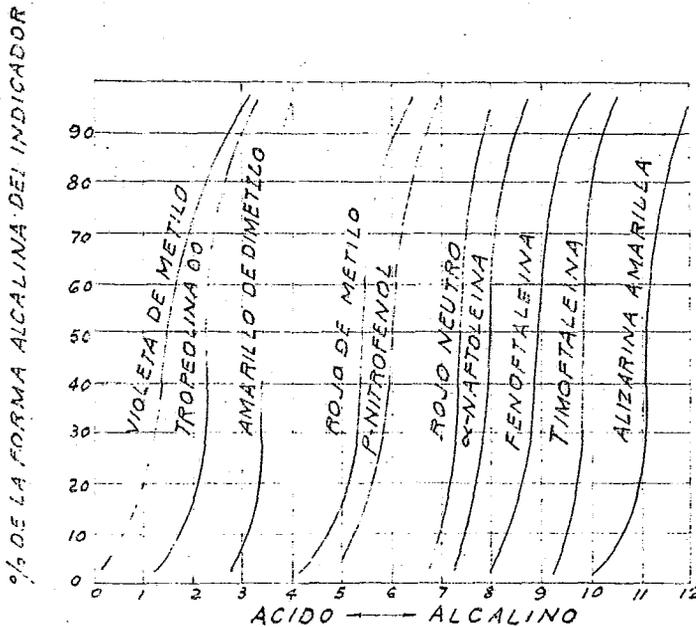


Figura No. 5.
Comportamiento de algunos
indicadores.

III.2.3 Criterio de selección de un indicador ácido-base.

La característica de las titulaciones ácido-base es el cambio repentino de pH que ocurre al llegar al punto de

equivalencia, el método comúnmente elegido para señalar esta diferencia de pH, es con el uso de indicadores.

Las sustancias usadas como indicadores poseen ciertas características especiales. Una sustancia o conjunto de -- sustancias se denominan indicadores cuando satisfacen las tres condiciones siguientes:

- 1.- El cambio sufrido debe ser bien definido y sobre un rango de pH lo menos amplio posible.
- 2.- El indicador debe presentar un efecto reversible, siendo rápida la reacción en cualquiera de las -- dos direcciones.
- 3.- El indicador será una sustancia muy sensible, capaz de impartir un cambio definido a la solución, con solo adicionar una pequeña cantidad de él. Es este cambio impartido a la solución generalmente es de color, en algunos casos es de fluorescencia o de la aparición o desaparición de un precipitado.

Para seleccionar un indicador de pH adecuado, es necesario hacer un estudio previo de los puntos importantes de la titulación a realizar. Una vez reunidas todas las ca-- racterísticas de la titulación, se procede a seleccionar - el indicador que proporcione las mejores condiciones para llevar a cabo la titulación.

III.3 Indicadores fluorescentes.

III.3.1 Propiedades características de los indicadores fluorescentes.

Los indicadores fluorescentes (1, 2, 7, 9, 10, 12 y 13), como los indicadores ácido-base, son ácidos o bases débiles de naturaleza orgánica, capaces de sufrir una transformación cuando ocurre el cambio repentino de pH en el punto de equivalencia de la titulación. Estos indicadores presentan en solución, una fluorescencia marcada ya sea en su forma ácida o alcalina, o aún en ambas formas. Cuando sólo una de las formas del indicador es la fluorescente, la transformación a esperar de la solución titulada es la aparición o desaparición de una coloración fluorescente a un valor de pH definido. Si las dos formas del indicador poseen una coloración fluorescente, el indicador actuará pasando de un color fluorescente a otro color fluorescente.

Kolthoff y Rosenblum (7), establecen que el fenómeno de fluorescencia experimentado por estas sustancias, involucra la absorción de energía de una longitud de onda dada, y la subsecuente emisión de la energía absorbida por la sustancia en forma de luz de diferente longitud de onda, siendo esta última normalmente más grande.

En el artículo de De Ment (14), se enlistan sesenta de los indicadores fluorescentes orgánicos más comunes. -- Los datos proporcionados son: el intervalo del indicador y las coloraciones de sus formas ácida y alcalina.

III.3.2 Titulaciones fluorescentes.

III.3.2.A Fuente luminosa.

En el espectro visible muchos de estos indicadores, no muestran una apariencia fluorescente, pero en cambio iluminados por una fuente de rayos de longitud de onda corta, como lo son los rayos ultravioleta, la fluorescencia de los indicadores se ve aumentada. En una titulación volumétrica en donde se usan indicadores fluorescentes, se recomienda usar una lámpara de luz ultravioleta de longitud de onda larga, de preferencia equipada con un filtro, con el objeto de obtener un haz de luz monocromático. La posición de la lámpara es sumamente importante, se debe colocar de tal forma, para que los rayos lleguen a la solución contenida en el matraz de titulación con una trayectoria directa.

III.3.2.B Prueba del poder fluorescente de la solución a titular.

Un aspecto muy importante a cuidar dentro de una titulación con indicadores fluorescentes, es la solución a analizar. Esta solución no debe poseer una fluorescencia propia, capaz de interferir con la fluorescencia irradiada -- por el indicador. Si la solución por sí misma fluoresciera, el punto final de la titulación no se apreciaría.

Lo más recomendable es verificar primeramente, con la ayuda de la lámpara emisora de luz ultravioleta, la falta de fluorescencia propia, por parte de la solución.

III.3.2.C Material recomendado.

Asimismo, el material de laboratorio indispensable para hacer la titulación no debe fluorescer en presencia de luz ultravioleta. Un análisis efectuado con indicadores -- fluorescentes requiere también de una revisión bajo luz ultravioleta, de todos los recipientes a utilizar, con el objeto de descartar a los poseedores de una luminiscencia -- propia, que pudiera ser motivo de desviaciones en los resultados. El material recomendado por De Ment (14) en su artículo, es el fabricado con sílice.

III.3.3 Desventajas de los indicadores fluorescentes.

Como todas las cosas, los indicadores fluorescentes - también están sujetos a errores. Una falla de los indicadores fluorescentes es la disminución de su poder fluorescente o luminiscente y en consecuencia de su efectividad, resultado de la reacción con algunos metales pesados.

Posiblemente, este hecho se aproveche en el futuro, - para extender el uso de los indicadores fluorescentes a -- problemas especiales, es decir, donde la disminución de su poder fluorescente resultara provechosa.

III.3.4 Indicadores similares a los indicadores fluorescentes.

Investigaciones recientes han demostrado la existencia de otro tipo de indicadores a menudo confundidos con - los indicadores fluorescentes (1, 9, 12), estos indicadores son los llamados indicadores quimioluminiscentes.

La emisión de una luminiscencia por parte de los indicadores quimioluminiscentes en el punto final de una titulación, se produce a consecuencia de la energía química liberada al efectuarse la reacción, a diferencia de los indi

cadores fluorescentes, los cuales luminescen debido al cambio de pH experimentado por la solución.

El único parecido de los indicadores fluorescentes -- con los indicadores quimioluminiscentes, es la manera de realizar las titulaciones; en ambos casos el cuarto debe estar oscuro.

CAPITULO IV.

PARTE EXPERIMENTAL.

IV.1 Conceptos teóricos importantes en la titulación de carbonatos naturales.

Mediante un análisis superficial de las características de la muestra y el objetivo perseguido, se establecen los puntos fundamentales, que sirven como pauta para seleccionar una técnica analítica adecuada.

De aquí, la importancia de plantear cuales son los -- puntos claves en este trabajo experimental en cuanto a la selección del método se refiere.

IV.1.1 Muestras.

Las muestras analizadas experimentalmente fueron cuatro, denominadas de la siguiente forma para su completa diferenciación:

- 1.- Caliza.
- 2.- Dolomita # 1.
- 3.- Dolomita # 2.

4.- Magnesita.

a).- Elementos químicos decisivos de la composición de las muestras.

Las rocas carbonatadas contienen grandes cantidades de calcio y magnesio en forma de carbonatos. En la literatura se mencionan además al fierro y al aluminio como partes integrantes de la composición de esta clase de rocas, constituyendo los óxidos: Fe_2O_3 y Al_2O_3 .

b).- Dedución del peso de muestra a utilizar.

El peso de muestra disuelto en las titulaciones, está relacionado con el contenido de CO_2 producido por cada una de ellas, pues conforme este peso de muestra varía del ideal, los resultados obtenidos también se alejan de los correctos, siendo más altos o más bajos. Obregón (11), sugiere en su libro una manera sencilla y rápida de deducir el peso de muestra a utilizar en una titulación de carbonatos: se pesa una pequeña porción de la muestra, se calcina y después se enfría dentro de un desecador. Una vez fría la muestra se pesa nuevamente y se calcula el porcentaje de peso perdido por la calcinación, considerándose dicha pérdida como el porcentaje de carbonatos presentes en la muestra. Los pesos de muestra, reportados por Obregón como los más adecuados para usarse en una titulación, se

mencionan en la siguiente tabla:

Tabla No. 1.

Pesos recomendados en una titulación de carbonatos naturales.

Pérdida en peso obtenida por calcinación de la muestra.	Peso de muestra recomendado.
Menos de 10%	2.000 g
De 10% a 20%	1.000 g
De 20% a 40%	0.500 g
Más de 40%	0.250 g

IV.1.2 Método ideal.

Un simple método volumétrico como el de ácido-base, reúne las características necesarias para hacer la determinación; incluso, de los métodos existentes (titulación directa y retrotitulación); el más recomendable en este caso -- particular es por retrotitulación. Este método brindará fácilmente el pH elegido como punto final de la titulación, y, además, la disolución de la muestra se hace con un ácido diluido, sin ocasionar ningún problema posterior (exceptuando por supuesto la turbiedad de la disolución).

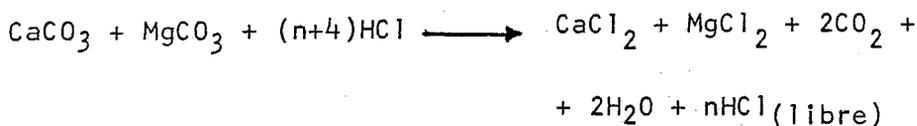
IV.1.3 Reacciones involucradas en la titulación - y deducción del pH en el punto final a partir de ellas.

Las reacciones se dividen fundamentalmente en dos, de acuerdo a los pasos efectuados en el experimento:

a).- Reacciones de disolución.

Son las producidas en el momento de agregar el ácido clorhídrico. La cantidad de ácido necesaria para disolver la muestra, se calcula considerando al peso de muestra, como si estuviera constituida únicamente por el carbonato correspondiente. En este lapso se ocasiona la reacción principal de la titulación, o sea, la conversión de los carbonatos de calcio y magnesio a cloruros. Al mismo tiempo, como se trata de un análisis -- por retrotitulación hay una cantidad excedente de ácido, una porción da lugar a reacciones secundarias con el fierro y el aluminio, quedando la porción restante como ácido libre. Expresando las reacciones llevadas a cabo hasta este momento, en una ecuación química, se tiene

Reacción principal de disolución.



Reacción secundaria de disolución.

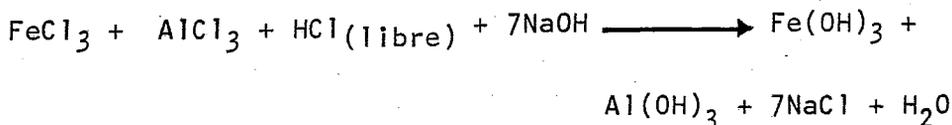


b).- Reacción con el titulante.

El pH elegido como punto final de la titulación, se planteó de esta reacción. El objetivo principal de la retrotitulación es determinar la cantidad de ácido agregada en exceso, tomándose como excedente al ácido libre y al que reaccionó con todos aquellos compuestos diferentes de los carbonatos de calcio y magnesio.

La figura No. 6 comprende las concentraciones de iones hidrógeno, a las cuales los hidróxidos de ciertos elementos precipitan. Tomando como base la figura se deduce a los compuestos primero --- reaccionantes con el álcali, estos serán el hierro y el aluminio (pH de precipitación 2.3 y --- 4.1), pues forman compuestos más estables que el calcio y el magnesio (pH de precipitación 12.3 y 10.5) a un pH más bajo. De este razonamiento se establece el punto final ideal a un pH igual a - 4.6. La reacción llevada a cabo será

Reacción con el titulante.



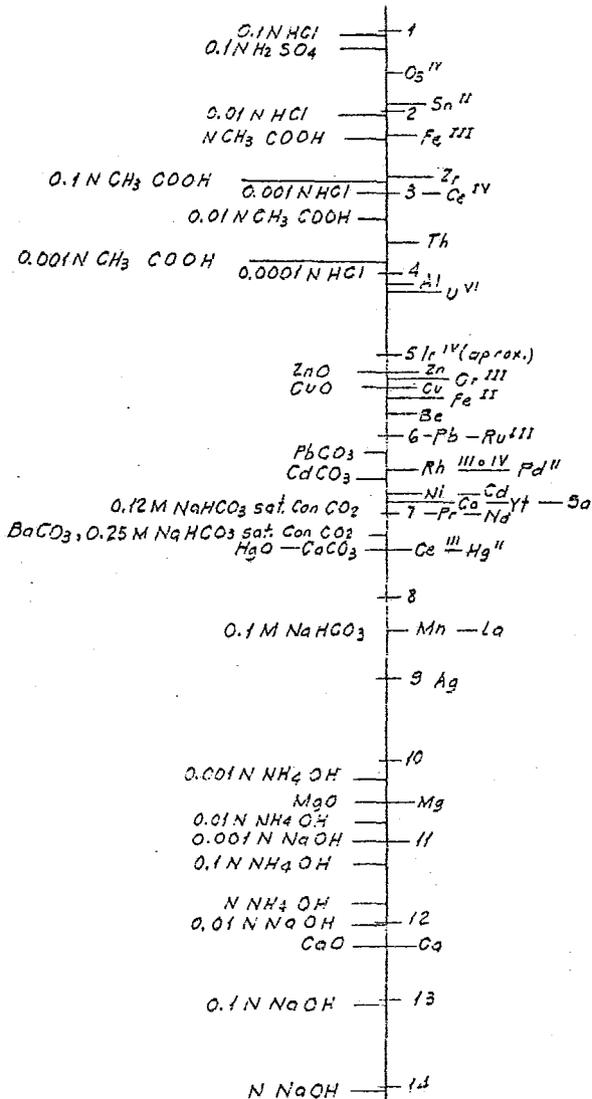


Figura No. 6.
Valores de pH a los cuales algunos hidróxidos precipitan.

IV.1.4 Selección de los indicadores fluorescentes.

Lógicamente los indicadores fluorescentes apropiados, son todos los que viran en un intervalo de pH entre cuatro y cinco, siendo los más indicados los de rango menos amplio. Los indicadores posibles fueron escogidos de los existentes en el artículo de De Ment (14), tomando también en consideración su facilidad de obtención en el mercado. Estos indicadores junto con sus propiedades se reseñan en la tabla No. 2.

De la lista de indicadores los seleccionados fueron exclusivamente tres:

- . Diclorofluoresceína.
- . Fluoresceína.
- . ~~Na~~-Naftilamina.

IV.2 Determinación de CO_2 en carbonatos naturales por titulación ácido-base.

En todos los casos, las titulaciones se hicieron primero usando los indicadores fluorescentes y después los indicadores coloridos, con el fin de tener un punto de comparación.

Tabla No. 2.

Indicadores fluorescentes recomendados para la titulación ácido-base de carbonatos.

Indicador	Intervalo	*Vire
Acido quinínico	4.0 - 5.0	Amarillo - Azul fluorescente
Acridina	4.9 - 5.1	Verde fluorescente - Violeta
Diclorofluoresceína	4.0 - 6.0	Incoloro - Verde brillante fluorescente
Eritrosina	4.0 - 4.5	Incoloro - Amarillo brillante fluorescente
Fluoresceína	4.0 - 4.5	Incoloro - Verde fluorescente
α -Naftilamina	3.4 - 4.8	Incoloro - Azul fluorescente

* La primera coloración corresponde a la forma ácida del indicador, y la segunda, - a la forma alcalina.

IV.2.1 Técnica.

Pesar alrededor de 0.250 g de la muestra finamente molida y transferirlos a un matraz erlenmeyer de 250 ml. A--gregar 65 ml de ácido clorhídrico y llevar a ebullición --suave, durante cinco o diez minutos, periodo de tiempo su--ficiente para que reaccionen todos los carbonatos presen--tes. Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente, -después se le agregan unas gotas del indicador y se titula con hidróxido de sodio hasta el vire del indicador. Cuando se usen los indicadores fluorescentes, la titulación se ha--ce dentro de la cámara descrita en el punto cuatro de este mismo capítulo.

IV.2.2 Reactivos.

Acido clorhídrico	Solución 0.1 N.
Hidróxido de sodio	Solución 0.1 N.
Azul de bromofenol	Mezclar 0.1 g del indicador con 2 ml de NaOH 0.1 N y agregar 100 ml de agua.
Diclorofluoresceína	Solución alcohólica 0.1%.
Fluoresceína	Solución alcohólica 0.1%.
α -Naftilamina	Solución alcohólica 0.1%.

IV.2.3 Cálculos.

La ecuación para calcular la cantidad de CO_2 desprendido es muy sencilla:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{(V \times N)_{\text{HCl}} - (V \times N)_{\text{NaOH}} \times \text{meq}_{\text{CO}_2} \times 100}{\text{P. M.}}$$

en donde:

V = Volumen consumido.

N = Normalidad.

$\text{meq}_{\text{CO}_2} = 0.022$

P. M. = Peso de muestra usado.

Conociendo el miliequivalente del dióxido de carbono, la ecuación anterior se reduce a la siguiente:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{(V \times N)_{\text{HCl}} - (V \times N)_{\text{NaOH}} \times 2.2}{\text{P. M.}}$$

IV.3 Determinación de CO_2 en muestras preparadas, por titulación ácido-base.

Posteriormente a la titulación de los carbonatos naturales, se planeó una serie de experimentos adicionales, pa

ra estudiar el comportamiento y la exactitud de los indicadores fluorescentes, ante diferentes situaciones. Los puntos a comprobar eran los siguientes:

- a.- Estudiar el comportamiento de los indicadores, en muestras con un contenido pequeño de carbonatos naturales y con un gran contenido de fierro. Para desarrollar este punto se usó una muestra de fosforita.
- b.- Analizar el comportamiento de estos indicadores en muestras naturales libres de carbonatos, específicamente caolín y arena cuarzosa, a las cuales se les agregó una pequeña porción conocida de carbonato de calcio (químicamente puro). Estas, servirán para simular las rocas de un contenido alto de materia insoluble.
- c.- Una tercera tentativa, fue observar a los indicadores fluorescentes trabajando en muestras de carbonatos naturales, provistas de una carga, libre de carbonatos. La finalidad de este experimento, es probar si es posible mejorar la facilidad de percepción del vire del indicador.

IV.3.1 Preparación de las muestras.

La preparación de las muestras fue sumamente fácil, ya que únicamente se mezclaron cantidades conocidas de las dos rocas, con carbonato de calcio químicamente puro. En la tabla No. 3 se encuentran las rocas usadas y la cantidad de CaCO_3 añadido, así como el por ciento en peso de carbonato de calcio resultante en cada caso.

Tabla No. 3.

Composición de las muestras preparadas para ser tituladas con los indicadores fluorescentes.

Tipo de roca	Cantidad agregada	Cantidad agregada de CaCO_3	% CaCO_3
Caolín	10.0 g	0.500 g	4.76
Caolín	10.0 g	1.000 g	9.09
Caolín	10.0 g	2.000 g	16.67
Arena cuarzosa	10.0 g	0.500 g	4.76
Arena cuarzosa	10.0 g	1.000 g	9.09
Arena cuarzosa	10.0 g	2.000 g	16.67

IV.3.2 Técnica.

La técnica usada en todos los casos, fue titulación á

cido-base con indicadores fluorescentes e indicadores coloridos. Como es de suponerse, también en esta ocasión, las titulaciones con indicadores fluorescentes se hicieron dentro de la cámara de titulación.

Sólo se modificó la técnica descrita anteriormente, para los experimentos en donde se usaba caolín, con la finalidad de afinar el vire del indicador. Esta carga se agregó antes de añadir el indicador correspondiente, para después ejecutar la titulación.

Los reactivos y los cálculos hechos con las muestras de carbonatos naturales, siguen siendo válidos en estas de terminaciones.

IV.4 Diseño de la cámara de titulación.

En el capítulo correspondiente a los indicadores fluorescentes, se explicaron las condiciones requeridas en las titulaciones con indicadores de este tipo. Ahora bien, estas condiciones no pudieron ser reunidas por la carencia de un cuarto, lo suficientemente oscuro.

El problema se solucionó construyendo una cámara, aprovechando una caja de cartón grande, con un espacio suficiente para colocar dentro de ella la bureta, el soporte para buretas, la lámpara de luz ultravioleta y el matraz -

de titulación. Las dimensiones aproximadas de la caja eran: ochenta centímetros de fondo, cincuenta y cinco centímetros de altura y cincuenta y cinco centímetros de ancho. Esta caja se horadó a sesenta centímetros de fondo en la parte superior, para dar salida por este agujero a la bureta y al soporte, la horadación se hizo a dicha distancia con el objeto de obtener una mayor oscuridad.

El matraz de titulación fue colocado directamente sobre el soporte. La lámpara se dispuso de manera tal, que los rayos salieran de ella con una trayectoria directa, con respecto a la solución contenida en el matraz de titulación, teniéndose cuidado además de evitar el encuentro de los rayos ultravioleta con los ojos.

El esquema de la cámara se muestra en la figura No. 7

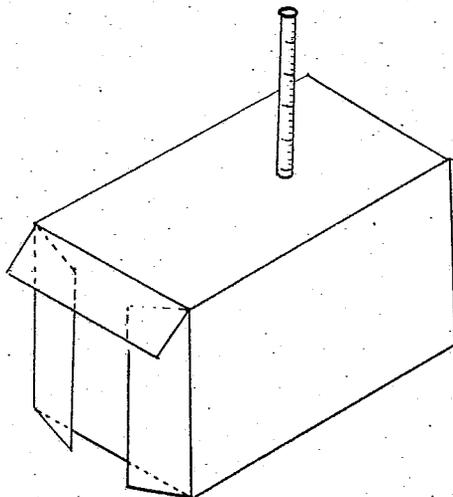


Figura No. 7.
Vista exterior de la cámara -
de titulación.

La vista interior de la cámara de titulación, se muestra en la figura No. 8. Obsérvese la colocación de cada uno de los materiales usados durante la titulación.

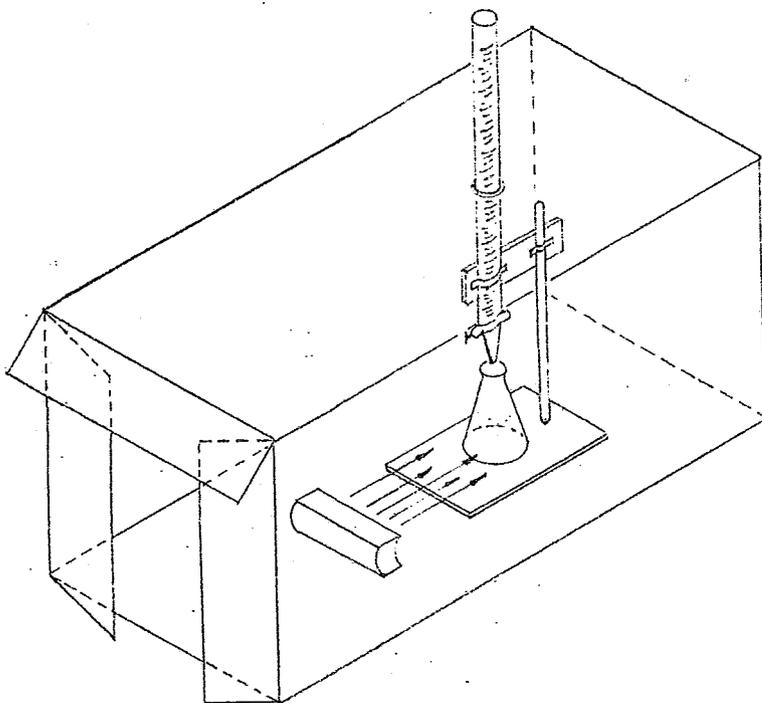


Figura No. 8.
Vista interior de la cámara de titulación.
(a) Rayos de luz ultravioleta emitidos hacia la solución con una trayectoria directa. (b) Matraz de titulación. (c) Bureta. (d) Soporte para bureta, con pinzas para las mismas. (e) Lámpara emisora de luz ultravioleta.

IV.5 Resultados.

IV.5.1 Muestras de carbonatos naturales.

Con el propósito de tener una mayor facilidad en el manejo y comparación de los resultados, se reunieron en tablas sencillas, que a continuación se describen.

La tabla No. 4 se formó, de los resultados obtenidos de la determinación de dióxido de carbono en carbonatos naturales. Los cálculos hechos son los señalados en el punto No. IV.2.3 de este capítulo.

La tabla No. 5 expresa los porcentajes de carbonato de calcio, obtenidos por el método de óxido-reducción. El porcentaje de calcio se representó como % CaCO_3 .

La construcción de la tabla No. 6, se hizo partiendo de los datos de la determinación flamométrica de calcio. Estos valores se adquirieron por interpolación de las lecturas de los problemas, en la curva estándar y para establecer una relación con los resultados de otros análisis, se expresaron también como por ciento de carbonato de calcio.

Como del análisis flamométrico y del permanganométrico, se concluyó que la caliza estaba constituida únicamente de carbonato de calcio, los resultados de la determinación de CO_2 por el método de ácido-base, se pueden calcu-

lar como por ciento de carbonato de calcio, en este caso particular de la caliza. Después de hacer este cambio, los valores se tabularon en la tabla No. 7.

Tomando como referencia el porcentaje de carbonato de calcio de la técnica permanganimétrica, aplicada a las --- tres muestras, se calculó por diferencia la cantidad de -- carbonato de magnesio arrojada por el análisis acidimétrico antes mencionado. Con estos valores se construyó la tabla No. 8.

Para el caso de la determinación de calcio y magnesio con versenato de sodio, también se consideró como base, la porción de carbonato de calcio del análisis permanganimétrico de las muestras, para después calcular por diferencia, el contenido de carbonato de magnesio. Con excepción de la caliza (la cual no contenía carbonato de magnesio, y por consiguiente, los valores reportados se pudieron calcular directamente de la técnica con versenato de sodio), -- las demás muestras de rocas cumplen con esta afirmación. - La tabla No. 9, resume lo dicho anteriormente.

IV.5.2 Resultados obtenidos de las muestras preparadas.

Debido a que se seleccionó el indicador fluorescente más útil y sencillo para trabajar, en cuanto a la técnica ácido-base se refería, se reportaron en la tabla No. 10, únicamente las cantidades de CO_2 desprendido de las muestras. Para una mejor comparación con los valores reales, se tabularon los resultados como % CaCO_3 .

IV.5.3 Otros resultados obtenidos.

Como se puede observar, los resultados de los análisis de la muestra de fosforita no se mencionan, debido a la gran desviación de éstos con respecto a los estimados.

Tabla No. 4.

Determinación de CO_2 por el método ácido-base.

Muestra	% CO_2 obtenido con azul de bromofenol.	% CO_2 obtenido con diclorofluoresceína.	% CO_2 obtenido con fluoresceína.	% CO_2 obtenido con α -naf ₁ tilamina.
Caliza	15.20	13.54	14.37	14.37
Dolomita # 1	48.76	47.93	48.27	48.25
Dolomita # 2	44.60	43.89	43.90	44.15
Magnesita	46.71	46.03	46.22	45.75

* Los datos se calcularon en base a las ecuaciones del punto 2.3 de este capítulo.

Tabla No. 5.

Determinación de calcio con KMnO_4 .

Muestra	% CaCO_3
Caliza	32.16
Dolomita # 1	61.96
Dolomita # 2	50.77
Magnesita	58.11

Tabla No. 6.

Determinación flamométrica de calcio.

Muestra	% CaCO_3
Caliza	29.75
Dolomita # 1	59.50
Dolomita # 2	47.25
Magnesita	56.50

Tabla No. 7.

Determinación acidimétrica de CO_2 en la muestra de caliza.

Indicador usado	% CaCO_3
Azul de bromofenol	34.54
Diclorofluoresceína	30.77
Fluoresceína	32.66
α -Naftilamina	32.66

Tabla No. 9.

Determinación de Ca y Mg con versenato de sodio.

Muestra	% CaCO_3	% MgCO_3
Caliza	30.25	0.00
Dolomita # 1	61.96	38.08
Dolomita # 2	50.77	41.38
Magnesita	58.11	35.07

Tabla No. 8.
Determinación acidimétrica de CO_2 .

Muestra	% CaCO_3 obtenido con KMnO_4 .	% MgCO_3 obtenido con α - <u>zul de bromo</u> fenol.	% MgCO_3 obtenido con di- <u>clorofluores</u> ceína.	% MgCO_3 obtenido con α - <u>fluoresceína</u> .	% MgCO_3 obtenido con α - <u>naftilami</u> na.
olomita # 1	61.96	41.03	39.46	40.11	40.07
olomita # 2	50.77	42.50	41.14	41.16	41.64
agnesita	58.11	40.36	39.06	39.42	38.53

Tabla No. 10.

Titulación ácido-base de las muestras preparadas.

Muestra	% CaCO ₃ obtenido con azul de bromo fenol.	% CaCO ₃ obtenido con α -naftilamina.
	5.63	5.72
Arena cuarzosa* + CaCO ₃ q. p.	9.41	9.56
	16.88	17.18
	4.86	4.97
Caolín* + CaCO ₃ q. p.	9.34	9.23
	16.78	16.61

* Los porcentajes reales de cada una de las muestras, se encuentran reportados en la Tabla No. 3.

CAPÍTULO V.

CONCLUSIONES.

Se puede afirmar que los objetivos fijados se cubrieron satisfactoriamente y con resultados positivos. Tomando como base los datos experimentales obtenidos, se establecieron las siguientes conclusiones:

- 1a.- El problema de la turbiedad de las soluciones de carbonatos naturales, se elimina totalmente sustituyendo a los indicadores coloridos, por los indicadores fluorescentes correspondientes.
- 2a.- Se debe considerar como punto final, el instante preciso cuando al caer una gota de titulante la intensidad luminosa de la solución no aumenta. - Al gotear un exceso de titulante se apreciará una coloración rojiza solamente.
- 3a.- El vire del indicador se percibe con mayor dificultad a medida que la proporción de fierro presente aumenta. Anterior a la determinación de CO_2 en la muestra de fosforita, se determinó su contenido aproximado de carbonatos, resultando ser muy pequeño. Con los indicadores fluorescen-

tes se obtuvieron datos más altos, por tratarse de una muestra con gran cantidad de fierro.

- 4a.- El vire del indicador se observa mejor, si se agrega como carga un compuesto libre de carbonatos y fierro. En esta tesis las dos rocas usadas fueron el caolín y la arena cuarzosa, ambas finamente molidas; obteniéndose resultados más correctos en los análisis efectuados con caolín.
- 5a.- Se propone el uso de α -naftilamina como indicador más efectivo en estas titulaciones. Esta ofrece una mejor apreciación del vire.
- 6a.- El uso de los indicadores fluorescentes en estas determinaciones, simplifica el trabajo experimental y proporciona una mayor exactitud en los resultados.

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

1. Belcher, R and Nutten, A. J.
Quantitative Inorganic Analysis.
Third Edition.
Butterworth and Co (Publishers) Ltd.
London (1970).
2. Charlot, G. and Bézier, D.
Quantitative Inorganic Analysis.
Butler & Tanner Ltd.
London (1957).
3. Conway, W. P. and Lauth, E. H.
Quantitative Analysis.
Third Edition.
John Wiley & Sons, Inc.
New York (1955).
4. Flaschka, H. A., Barnard, A. J. y Sturrock, P. E.
Química Analítica Cuantitativa.
Volumen II.
Compañía Editorial Continental.
México (1975).

5. Hamilton, L. F. and Simpson, S. G.
Quantitative Chemical Analysis.
Twelfth Edition.
The Macmillan Company.
New York

6. Hillebrand, W. F. and Lundell, G. F.
Applied Inorganic Analysis.
Second Edition.
John Willey.
New York (1953).

7. Kolthoff, I. M. and Rosenblum, Ch.
Acid-Base Indicators.
The Macmillan Company.
New York (1937).

8. Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J. and ----
Bruckenstein, S.
Quantitative Chemical Analysis.
The Macmillan Company.
New York (1969).

9. Lyalikov, Y.

Physicochemical Analysis.

Mir Publishers.

Moscow (1968).

10. Milton, R. F. and Waters, W. A.

Methods of Quantitative Micro-Analysis.

Edward Arnold (Publishers) L. T. D.

London (1955).

11. Obregón, A. P.

Métodos de Análisis Químico de Rocas y Materiales Simi-
lares.

Instituto de Geología.

Segunda Edición.

México (1977).

12. Vogel, A.

Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.

Fourth Edition.

Longman.

London (1978).

13. Walton, H. F.

Principios y Métodos de Análisis Químico.

Segunda Edición.

Editorial Reverté Mexicana.

México (1970).

14. De Ment, J., Fluorescence Titration. J. Chem. Educ., --
1953, **30**, 145.
15. Shapiro, L., Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and
Phosphate Rocks. Geological Survey. Bulletin, 1401.