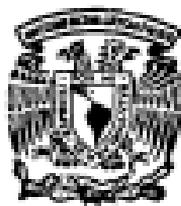


13 201



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE ARCILLAS DE EL OYAMEL
ESTADO DE MEXICO

UNA INTRODUCCION A LA CERAMICA
DEL LUGAR

T E S I S

Que para obtener el Título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a

CESAR ROBERTO GONZALEZ GARZA

México, D. F.



1990

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

EDICIONES PROTECTORALES
FAC. DE QUIMICA



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

I N D I C E

PROLOGO	Página ■ 1
CAPITULO I Introducción	Página ■ 4
CAPITULO II análisis físico	Página ■ 13
CAPITULO III análisis físico-económico	Página ■ 20
CAPITULO IV análisis químico	Página ■ 50
CAPITULO V análisis de resultados	Página ■ 90
CAPITULO VI conclusiones	Página ■ 102
CAPITULO VII referencias bibliográficas	Página ■ 103

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

Pobladores del Valle de Tehuaca
Antecedentes históricos y costumbres.

El territorio del Estado de México, desde épocas prehistóricas ha sido el asiento de diversas grupos étnicos, pero principalmente del grupo otomí.

El pueblo otomí (de otzo: se poner y mi: tentara, es decir arrastra) integra la denominada familia otomí-pame o otomiana que comprende 5 grupos lingüísticos del idioma del mismo nombre:

- 1.- Otomí
- 2.- Mazahua
- 3.- Matlatzincas
- 4.- Pame
- 5.- Chichimecos

La llegada de cada uno de estos grupos al altiplano sucedió en 3 etapas: la primera con el grupo de matlatzincas dirigido de los mazahuas, sobre el altiplano hasta el valle de Tehuaca. La segunda con la expedición hacia el norte de los otomíes y por último la ocupación del territorio por los chichimecos-came.

Al sobrepasar la frontera de los náhuas que posteriormente formarían el Imperio Azteca, los otomíes fueron conquistados. Era en esta época cuando habitaban el valle mencionado.

El grupo otomí se caracterizaba por tener una población dispersa, ya no en algunos lugares debido a su importancia política y religiosa se construyeron ciudades bien planificadas como Jilotepec, Chioaca, Tehuaca y Tenango. Lugares en los que habitaba la elite sacerdotal y generalmente ya que la mayoría de los indígenas ocupaba construcciones en medio de las tierras de cultivo.

Hacia 1521 una expedición encabezada por Gonzalo Rodríguez llegó al valle de Tehuaca, expedición a la que se sumaron otomíes y mazahuas para establecerse en tierras desérticas.

Las primeras formas de cerámica producidas por la cultura que por primera vez se estableció en el lugar y que es conocida como cultura arcaica, hasta antes de la llegada de los matlatzincas fueron muy primitivas sin embargo llegados estos últimos, influenciados por otros pueblos dejaron estas técnicas de manufactura.

El tipo de cerámica más utilizada utiliza barro blanco cuya preparación es sencilla y es elevada. La pasta era mal amasada por lo que se obtenían piezas de gran grosor y muy frágiles también. La forma de la pieza se adquiría con la ayuda de un molde.

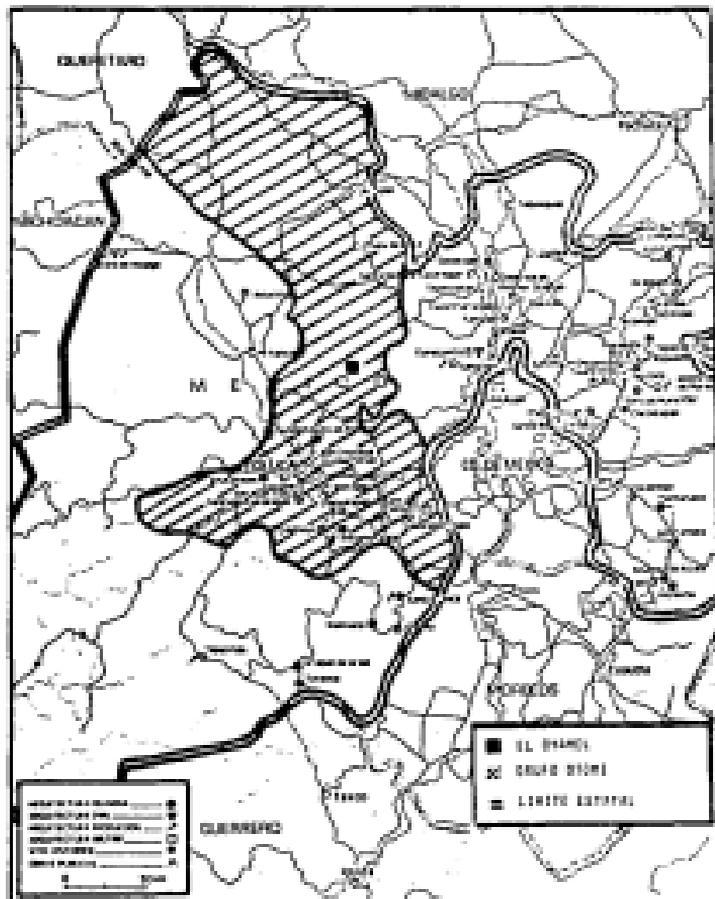
Hoy en día el Estado de México cuenta con aproximadamente 2 982 000 habitantes de los cuales alrededor de 85 000 son de origen Otomí; esta cifra representa aproximadamente el 2.8% con respecto a la población total del estado y el 40% con respecto a la población indígena del mismo.

El grupo otomí está concentrado principalmente en los municipios de Chapa de Mata, Jilistepan, Jipitán, Tenetepa, Lerma, Salaga, Amacuilco, Tlaxiaco, Acapulco y Amambay, es decir, ocupa la parte norte oeste del estado.

La mayoría de los otomíes tienen como base económica la agricultura, considerada como una labor masculina por ser el hombre, pero en ella intervienen la mujer activamente como encargada de depositar la semilla en los surcos. La tracción animal y el arado de metal así como los cultivos y herramientas forman parte de la tecnología agrícola de estos grupos. Algunos ejidos disponen de agua para riego que se obtiene de las leguminosas fijadas en las cañales durante la temporada de lluvias o bien de pozos o sistemas de riego.

El otomí al igual que muchos otros grupos indígenas divide su tiempo de trabajo entre la actividad agrícola y artesanal pero toda la insuficiencia e improductividad de la tierra hace uso de todo su tiempo en la producción artesanal. En esta actividad intervienen todos los miembros de la familia en las diferentes etapas de trabajo, de acuerdo con las necesidades de especialización por sexo.

El Otomí ha sido el pueblo elegidos para realizar el estudio etnográfico de las artesanías que sus artesanos utilizan desde a que es una comunidad muy pequeña, de origen otomí y en donde solo 3 familias han tomado de la tradición cerámica. Las necesidades económicas de los habitantes de este lugar son las grandes que la fabricación de piezas se efectúa de manera artesanal a la de una microindustria. En el mapa siguiente se muestra la localización geográfica de este lugar.



A pesar de que de la era prehistórica a la actual han pasado al menos 500 años la técnica seguida por los trabajadores cerámicos que habitan esta región no ha sufrido cambios bruscos.

Dentro las más notables características de la elaboración de piezas en esta zona, puede mencionarse que el proceso de moldeado al cual someten las mujeres varía según el tipo de artefacto fabricado, las alijas y los cántaros generalmente se hacen en 2 partes, 2 medias que forman el cuerpo y la cerrada el cuello y las asas.

La materia prima extraída por el jefe de la familia se lava por una sola vez para luego ser mojada y molida. La tierra se deja secar y se cuece con la ayuda de un agua húmeda, entonces se cocida en hornos rudimentarios contruidos con adobe.

Al día se elaboran sólo de 4 a 5 piezas grandes y se almacenan para ser vendidas en los mercados locales.

REFERENCIAS

Referencia # 1 pag. 200 - 220

Referencia # 2 pag. 30 - 44.

La cadencia de los silicatos

El establecimiento de una clasificación sistemática de los silicatos tropieza siempre con grandes dificultades. La sistemática cadencia basada en la fórmula empírica clasifica los silicatos según el mismo procedimiento que las sales de los carbonatos. Se les agrupa en cadenas de los ácidos más y polimerizadas con diferentes contenidos en agua, así por ejemplo:

Metasilicatos de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_5$	Las Esbestos
Disilicatos de $\text{SiO}_2 \cdot 2n\text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_7$	Las Clinas
Trisilicatos de $\text{SiO}_2 \cdot 3n\text{H}_2\text{O} = \text{Si}_3\text{O}_{10}$	Las Escapolitas
Tetrasilicatos de $\text{SiO}_2 \cdot 4n\text{H}_2\text{O} = \text{Si}_4\text{O}_{13}$	Las Felsitas
Polisilicatos de $\text{SiO}_2 \cdot 5n\text{H}_2\text{O} = \text{Si}_5\text{O}_{16}$	Las Serpenticas
Tetrasilicatos de $\text{SiO}_2 \cdot 2n\text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_7$	Las Zeolíticas

Los tetrasilicatos con SiO_2^{17} tienen estructuras con tetraedros silíceos.

Los metasilicatos con SiO_2^{18} en la fórmula basta bien resalta, corres ponden a la estructura en cadena y a la sílica.

Los disilicatos, con Si_2O_7 corresponden a la estructura reticular en placa de las mica.

Los trisilicatos, que siempre contienen 31 átomos a Si poseen estructuras reticulares tridimensionales.

Así como significa sin embargo ninguno de los 4 átomos SiO_2^{19}

Cadena o sílice significa compartición de 2 de los 4 O

(Cadena $\text{SiO}_2 = 2\text{O} \cdot 2 = \text{SiO}_2^{17}$)

SiO_2^{18} significa compartición de 3 de los 4 O

(Cadena $\text{SiO}_2 = 3\text{O} \cdot 2 = \text{Si}_2\text{O}_7^{18}$)

Redículo significa compartición de los 4 O = $4\text{O} = 4\text{O} = \text{SiO}_2$

Esta subdivisión sólo podría satisfacer al análisis químico. Termina tan poco en cuenta las relaciones naturales entre los distintos silicatos como sus propiedades físicas, ya que separaba enteramente indistintamente los minerales como los feldspatos ácidos y básicos y en cambio situaba en un mismo grupo silicatos físicamente muy distintos.

Por el contrario tampoco podía establecerse al principio una distribución natural, realizada desde el punto de vista mineralógico-petrográfico y, por consiguiente basada en propiedades físicas cuantitativas de la intensidad sobre toda la composición silíceas. Esta distribución se fundaba principalmente en las propiedades de la solubilidad y de la densidad estableciendo la siguiente clasificación:

- Micas..... Establecidas según una sola especie, Muscovita.
 Silicatos fibrosos.... según Ortódoxo
 Feldespatos..... Difícilmente solubles, tenacidad pequeña --
 especie, Feldespatos alcalinos, potásicos y cálcicos.
 Silicatos de densidades mayores..... Silicatos.

Mediante estos pocos ejemplos se ve que la distribución en meta, orto, clino, tri y tetraclinas, etc., no coincide con esta clasificación natural. Actualmente concuerdan ya la estructura de los silicatos y sus relaciones con las propiedades físicas de los mismos, vuelve a adquirir importancia esta clasificación.

La primera diferencia característica que atrae al análisis estructural de los silicatos respecto a los sales heteropolares típicas, es la ausencia de aniones de estructura simple, que se hallan presentes a los cristales en forma de entidades discretas. Así, pues, en el cristal no existe ningún ión mineralizado SO_4^{2-} análogo al ión carbonato CO_3^{2-} ni tampoco un ión arseniato AsO_4^{3-} análogo al ión fosfato PO_4^{3-} . Una excepción la constituyen tal vez los silicatos silíceos solubles en agua.

Las peculiaridades estructurales de los silicatos pueden comprenderse de la misma forma que la química orgánica. Tal como domina en ésta el tetraedro de carbono, lo hace en los silicatos el tetraedro SiO_4^{4-} . Pero mientras los átomos de carbono están unidos uno con otro directamente esta limitación no rige en los tetraedros de los silicatos porque en el vértice del mismo se halla un átomo de oxígeno al cual pueden unirse los tetraedros.

Para crear una nomenclatura internacional los tipos característicos de las diferentes estructuras se han designado de la siguiente forma:

1. - Hexaédricos (De nombre: isla) = estructuras con tetraedros --
 SiO_4^{4-} unidos.

- 2 - Clasificación (De series, grupos) = estructuras cónicas
- 3 - Clasificación (De tres cadenas) = estructuras en cadena
- 4 - Clasificación (De filas, rolos) = estructuras laminares
- 5 - Clasificación (De testamena, estratada) = estructuras reticular-latas espaciales

Según la serie por experiencia, no existen combinaciones de tipos de-
 sas entre sí (A excepción de 2 y 3) por lo que la clasificación anterior
 es definitiva desde el punto de vista estructural.

REFERENCIAS

Referencia N 3 pag. 80 - 128

Definición de arcilla

La que se designa típicamente como arcilla es una familia de minerales que casi siempre se forma de lamelitas entre las que se encuentran sales sales de aluminio hidratadas y sales. Por ello se pueden encontrar también entre las arcillas, minerales del tipo de las micas.

Las arcillas constituyen los minerales geológicos más abundantes y su composición mineralógica es aproximadamente $40\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $45\% \text{SiO}_2$, $45\% \text{H}_2\text{O}$.

En general las arcillas se subdividen genéricamente en caolines y arcillas. Los caolines son blancos o de coloración también blanca cuando que las arcillas casi siempre son coloradas pero su coloración no es blanca. Las arcillas se encuentran en todos los estratos sedimentarios y son de un grado más fino que el caolín. Debido al proceso de sedimentación hacia el, se hallan impurificadas por sustancias orgánicas que forman la arcilla. También se hallan impurificadas por arena Fe_2O_3 o por sulfato Fe_2SO_4 , lo que también puede conferirles coloración.

Algunas partículas pueden separarse mediante procedimientos como el en estado. Una vez separadas estas impurezas, en la sustancia arcillosa, se puede obtener una nueva porción de ciertos estratos, que ya no pueden ser utilizadas por procedimientos similares. Se trata de sílice pura, de las arcillas alcalinas Ca y Mg en forma de sales adsorbidas o minerales de un grado finísimo, así como algunas remanentes de titanio o impurezas de otros orgánicos.

De acuerdo con sus características de empleo las arcillas pueden clasificarse en 5 grandes grupos.

- 1 - Para la fabricación de porcelana sólo pueden tomarse en cuenta los caolines pues sólo estos proporcionan el desarrollo total blanco de caolín.
- 2 - Para los demás de caolín se emplean arcillas coloradas de caolín claro.
- 3 - Para producción cerámicas sólo se emplean arcillas que funden por encima de los 1800°C y que contengan hasta un 5% de óxidos como K_2O , Na_2O , CaO , MgO , ZnO , etc.
- 4 - Para productos de gran área utilizarán arcillas que a temperaturas entre 1100 y 1300°C formen un producto sólido impermeable.

5 - Las arcillas para la fabricación de ladrillos deben presentar -- una gran proporción de lamelas y finos.

Las arcillas son coloides solvatados i liofílicos i cuando fenómenos ocurridos al interaccionar con agua pueden explicarse de la siguiente manera:

- a) La carga eléctrica negativa de las partículas de arcilla que les permite absorber agua.
- b) La forma lamelar de las partículas lo cual permite el deslizamiento de unas partículas sobre otras.
- c) La adsorción de un menbrillo de agua por la partícula.

Los liofílicos polares forman menbrillos de solvatación de mayor espesor que los no polares por lo que la arcilla sólo puede adsorber elasticidad en las primeras.

- d) La elevada tensión superficial del agua.

REFERENCIAS

Referencia # 4 pag. 38 - 57

CAPÍTULO II ANÁLISIS FÍSICO

El análisis de la arcilla fue realizado con 3 muestras diferentes la misma de ligeros cambios entre sí. La muestra # 1 es tomá del depósito principal, la muestra # 2 se tomá de un sitio de acortamiento similar al del depósito principal y que se encuentra ubicada a unos 10 m. de distancia del mismo, la tercera y última muestra se tomá del mismo que se ubica a siete metros. El objetivo de ésta toma de muestras es en primer lugar obtener representatividad de la zona y en segundo, determinar si la arcilla de mejor calidad se extrae del sitio señalado.

a) Determinación de plasticidad

Desde el punto de vista técnico, es necesario decir que la plasticidad es la propiedad más importante de las arcillas. Es una propiedad muy compleja y que se encuentra asociada con el flujo de unas partículas sobre otras. Además está ligada con la interacción entre las partículas coloidales y el agua, por lo tanto se ve afectada por los 4 factores siguientes:

- a) Composición mineralógica
- b) Tamaño de la partícula
- c) Capacidad de intercambio catiónico y de pH
- d) Tensión superficial del agua

La plasticidad aumenta a medida que se eleva la capacidad de intercambio catiónico. Los cationes pesados de alta carga hacen que el núcleo de arcilla retenga agua sobre su superficie más fuertemente y en mayor cantidad. El agua forma una película alrededor de los granos individuales los cuales entonces se absorben unos con otros para formar una masa pasta plástica.

Cuando se absorben iones pesados adicionales, la evolución de arcilla esta mantenida con menor fuerza que cuando están presentes H^{+} o Ca^{2+} requiriendo arcillas más atomizadas para masas consistentes. En otras palabras, se requiere de una mayor cantidad de agua para producir una masa plástica con una arcilla-H⁺ que con una arcilla-Ca²⁺ que con una arcilla-Na⁺, pero la pasta creada será más resistente y es más propensa a perder su forma.

Los cambios de pH ejercen una marcada influencia sobre la elasticidad de tal forma que ésta puede ajustarse a un valor óptimo en el que la plasticidad sea máxima. El ajuste puede lograrse añadiendo gradualmente ya sea ácidos débiles o carbonatos débiles según sea el caso. Los diferentes tipos de arcillas de acuerdo a su amplia variedad de porcentajes variados de agua para lograr su plasticidad máxima, tal como lo muestra la siguiente tabla:

TIPO DE ARCILLA	CANTIDAD DE H ₂ O NECESARIA EN %
Arcilla para ladrillos	15 - 25
Arcilla refractaria	15 - 25
Arcilla de alfarera	15 - 50

La elasticidad no puede medirse de modo directo por método alguno que se usa al del texto tomamos. Para fines prácticos puede decirse que una pasta ha alcanzado su elasticidad máxima cuando al doblarla en la mano resulta una longitud de las fibras finas de cinco a seis vez plegadas y sin romper que que quedan cortas en la mano.

Si se parte de la base de que una arcilla es más plástica mientras requiere una menor cantidad de agua para formar una masa plástica se establece un posible procedimiento a seguir con el fin de determinar el grado de plasticidad de la arcilla, es el siguiente:

- 1) Pesarse una cierta cantidad de arcilla que haya pasado la malla # 200.
- 2) Añadirse agua en porciones de un mililitro y tratar de formar a la vez, un disco con la masa resultante utilizando para ello un rodillo de cerámica.
- 3) Moldear la pasta hasta obtener el disco con el menor espesor posible [Es necesario que el disco no presente grietas]. En tocas dejar secar al aire.
- 4) Medir el radio del círculo.
- 5) Obtener el porcentaje de agua necesario para lograr la mayor plasticidad de la muestra de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{\text{ml de H}_2\text{O adicionadas}}{\text{ml de H}_2\text{O adicionadas} + \text{g de muestra}} \times 100$$

NOTA.- Para fines prácticos se considera que 1 ml = 1 g H₂O

RESULTADOS

MUESTRA	% DE S.O. PORA LA MAYOR PLASTICIDAD
1	22 22
2	20 00
3	26 66

Tal como se puede apreciar la arcilla correspondiente a la muestra # 3 es apenas un poco más plástica que las otras 2, pero requiere de un porcentaje de agua inferior para formar un disco más delgado y que no se fissure al secar. Es probable que esta arcilla tenga una mayor proporción de agua.

REFERENCIAS

Referencia # 4 pag. 56 - 57

Referencia # 5 pag. 60 - 65

a) Contracción en la cocción

La reacción irreversible de endurecimiento que tiene lugar cuando una arcilla se calienta fuertemente es una de sus características que ha presentado importancia fundamental para la industria cerámica.

Por un calentamiento progresivo de la arcilla seca se desprenderán agua y gas a poca a poca se forma una porosa dura cuando ocurre. Después de esto se produce la sinterización que conduce a una pieza más densa. También que sucesivamente se separa por volatilización y fusión. El desprenderse de gases puede dar lugar también a una expansión esponjosa conocida como hinchamiento. Durante estas reacciones puede producirse una cierta expansión, pero casi siempre se registra una contracción global.

Debido a los cambios químicos que se producen durante la cocción se registran cambios considerables en el volumen de la arcilla. Estos cambios consisten en expansiones o contracciones rápidas e irregulares y están asociados a los rápidos cambios químicos que se evidencian también como reacciones exotérmicas o endotérmicas en el análisis térmico diferencial. En general una pieza de arcilla cocida es más pequeña que una cruda.

Para determinar el porcentaje de contracción de las arcillas en cualquier momento se fabrican unas pequeñas discos para luego medirlos. El porcentaje de contracción se obtiene de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Contracción} = \frac{(\text{Diámetro disco crudo} - \text{diámetro disco cocido})}{\text{diámetro disco crudo}} \times 100$$

RESULTADOS

TEMPERATURA °C	NUESTRO #	DIAM. DISCO CRUDO	DIAM. DISCO (cm)	DIAM. DISCO COCIDO (cm)	CONTRACCION %
950	1	2.6	2.6	2.6	0
	2	2.7	2.6	2.6	3.4
	3	2.8	2.3	2.3	8
1000	1	2.4	2.2	2.2	8.3
	2	2.7	2.5	2.5	7.4
	3	2.6	2.3	2.3	11.5

TEMPERATURA °C	MUESTRA #	DIAM. DESCO (cm)	DIAM. DESCO (cm)	CONTRACCION %
1000	1	2.8	2.4	13
	2	2.5	2.1	16
	3	2.5	2.2	12

Un factor que resulta ser muy importante en la contracción de la fibra es la cantidad de agua que se pierde por efecto del calentamiento, pero ésta se tratará más adelante con mayor detenimiento.

REFERENCIAS

Referencia # 3 pag. 99 - 105

c) Color al quemado

De acuerdo a la temperatura de cocción de una pasta cerámica, el arreglo cristalino de sus componentes varía. Este arreglo determina las características visuales de la pasta tales como color, vitrificación, etc.

El color y características de las muestras se observan al microscopio después de haberlas quemado para esto los datos obtenidos para la prueba de contracción.

RESULTADOS

TEMPERATURA DE COCCIÓN	MOJISTO	CARACTERÍSTICAS
950°C	1	Color naranja con mica apreciable en la superficie y sin vitrificar.
	2	Color naranja con mica poco apreciable y sin vitrificar.
	3	Color naranja-rojo con mica apreciable en la superficie y sin vitrificar.
1050°C	1	Color naranja con mica apreciable en la superficie y sin vitrificar.
	2	Color naranja con mica apreciable y sin vitrificar.
	3	Color naranja-rojo con mica apreciable y sin vitrificar.
1150°C	1	Color café oscuro, con mica menos apreciable en la superficie y vitrificada.
	2	Color café oscuro y vitrificada.
	3	Color café oscuro con mica poco apreciable pero altamente vitrificada.

d) Determinación de porosidad

Una puzola deármica con poros abiertos reaccionará con una su proporción pesada pesa por inmersión en agua. Esta cantidad de agua absorbida es una medida de la porosidad de la pieza.

Utilizando los discos secados para la prueba de contracción puede realizarse la determinación de esta propiedad para el caso de las muestras en cuestión. El procedimiento seguido consiste en:

- 1.- Pesar el disco seco.
- 2.- Sumergir el disco en agua destilada por espacio de 24 horas.
- 3.- Dejar secar el disco sobre papel filtro por varias horas.
- 4.- Pesar el disco húmedo y obtener el porcentaje de agua absorbida por la pieza con la ayuda de la siguiente expresión:

$$\% \text{ de agua absorbida} = \frac{[\text{Peso disco húmedo} - \text{peso disco seco}]}{\text{Peso disco seco}} \times 100$$

TEMPERATURA °C	MUESTRA #	PCSO DISCO SECO (g)	PCSO DISCO HÚMEDO (g)	AGUA ABSORBIDA %
900	1	3.88	4.36	12.40
	2	4.15	4.72	13.80
	3	4.03	4.52	12.11
1000	1	2.52	2.85	12.89
	2	2.98	3.33	14.84
	3	2.71	3.05	12.36
1050	1	3.21	3.48	8.92
	2	3.57	3.64	2.72
	3	3.01	3.09	2.41

REFERENCIAS

Referencia # 5 (pag. 399 - 401)

CAPITULO III
ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

el Tamizado

El tamizado es un procedimiento de separación de las partículas de un material de acuerdo a su tamaño. El número del tamfo se refiere al número de filos que contiene por unidad lineal.

Si la mayor parte de la muestra queda sobre el tamfo de 30 mallas/m² es probable que el material es bastante grueso y resistente a arillos. Si queda un pequeño residuo sobre dicho tamfo y residuos apreciables sobre las mallas de 60, 100 y 200 mallas, el material será probablemente adecuado para producir cerámicos duros. Un más fino con menos de 5 % de residuos en el tamfo de 200 mallas y de 0.5 % sobre el tamfo de 375 mallas tiene un grano muy fino y es adecuado para fabricar artículos de calidad selecta.

El método que debe seguirse para tamizar una muestra es:

- Pesar 200 g. de muestra y pulverizarla en un mortero.
- Pasar la muestra por las mallas 10, 50, 100, 200 y 375 utilizando para ello agua destilada.
- Dejar caer una de las fracciones al aire y luego en la estufa.
- Pesar cada fracción y determinar el rendimiento.

RESULTADOS

MUESTRA	PESO INICIAL (g)	MALLA	PESO FINAL (g)	RENDIMIENTO %
1	200	10	0	0
		50	40	19.6
		100	30	15.0
		200	22	11.0
		375	11	5.5
		+ 375	80	40.0
2	200	10	0	0.0
		50	88	44.0
		100	28.5	14.25
		200	7.5	3.75
		375	7.5	3.75
		+ 375	87.5	43.75

MUESTRA #	PESO INICIAL (g)	PHALLA #	PESO FINAL (g)	RENDIMIENTO %
3	250	10	8.5	3.2
		50	18.1	6.9
		120	17	6.6
		200	20.5	7.9
		300	6.5	2.4
		- 320	18	6

REFERENCIAS

Referencia # 5 pag. 325 - 326

1) Observación al microscopio óptico

Para determinar visualmente la probable composición de la muestra es necesario observar al microscopio cada una de las fracciones de muestra recogidas en las correspondientes mallas. Debido a que las láminas presentes se observan como cristales incluidos, esta determinación es sencilla. A continuación se presenta una tabla de identificación general.

ESPECIE	FÓRMULA	COLOR DEL CRISTAL
Cuarzo	SiO_2	Bianco
Caolín	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Bianco
Feldespato	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Transparente o rosa
Matita	TiO_2	Rosado

RESULTADOS

Las tres muestras analizadas presentan composiciones similares - siendo sus minerales constituyentes los siguientes:

ESPECIE	PROPORCIÓN
Cuarzo	Elevada
Caolín	Elevada
Feldespato	Elevada
Óxido de Fe	Medio

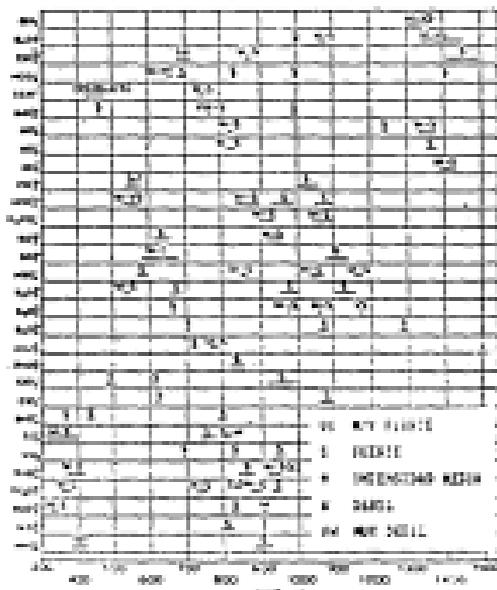
REFERENCIAS

Referencia # 4 pag. 12 - 13.

El Espectroscopia de Infrarrojo

La región del espectro denominada como infrarrojo comprende de - los 2000 a los 500 cm^{-1} de frecuencia. La absorción en esta zona se halla asociada con cambios en la energía de vibración molecular. Los grupos moleculares dentro de un cristal que vibran con frecuencias tienen vibraciones características; los reales están asociadas por un cambio - en el momento dipolar. Por ejemplo, en la siliaca tetrahédrica, donde el catión silicio está en el centro de 4 aniones óxido las vibraciones pueden ser movimiento del silicio positivamente cargado, relativo a los oxígenos negativamente cargados. Cuando pasa a través del cristal radiación de la misma frecuencia que la vibración, la radiación es absorbida; de esta forma si se aumenta su intensidad a un rango de - frecuencias de radiación electromagnética, se registrarán varias bandas de absorción.

Ciertos grupos que son muy comunes para muchos minerales dan bandas de absorción características tal y como se muestra en la siguiente tabla:



Para consideraciones cualitativas de espectroscopía de infrarrojo se efectuaron en espectroscopía como CD (Ray. Far-Infr. 3, 3) --- (Fuente 2, M. C. Pagan, J. M. C. Dávalos y M. C. Ray. Far-Infr. 3, 3)

Las 2 regiones más importantes del espectro de infrarrojo para la muestra y muestras asociadas se encuentran en el rango de frecuencias de

- 1.- 2000 - 3000 cm⁻¹ donde se encuentran las vibraciones del grupo hidroxilo y del agua
- 2.- 1100 - 400 cm⁻¹ donde ocurren las vibraciones en el modo "C" que contiene los carbonos

Las muestras sólidas analizadas deben haber sido previamente lavadas utilizando las fracciones más finas obtenidas por el método precedente.

La muestra se analiza inicialmente con IR a 100 veces su peso de papel de CD. Finalmente se diluye y aplicando sobre ella una alta presión para formar una pastilla de térmico nitrato. Esta, sin embargo, puede producir considerable absorción en la región de los 1600 cm⁻¹ del agua adsorbida.

RESULTADOS

A) PARTE NO ANCLADA DE LA MUESTRA

MUESTRA	PECOS DE ABSORCIÓN (cm ⁻¹)	ESPECIES POSIBLES
1	400 (S)	SiO_2^{2-} y SiO_3^{2-}
	540 (S)	SO_4^{2-} y SO_3^{2-}
	780 (S)	SO_3^{2-}
	960 (M)	SO_4^{2-}
	1000 (S)	SiO_2^{2-} y SO_3^{2-}
	1100 (S)	SiO_2^{2-} y SO_3^{2-}
	1620 (S)	H_2O
1000 - 1700		CO_2 y H_2O

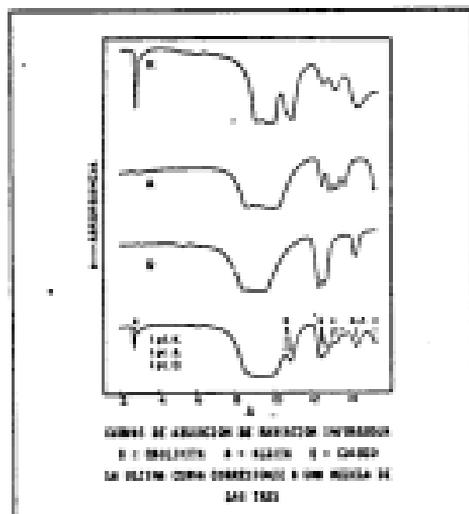
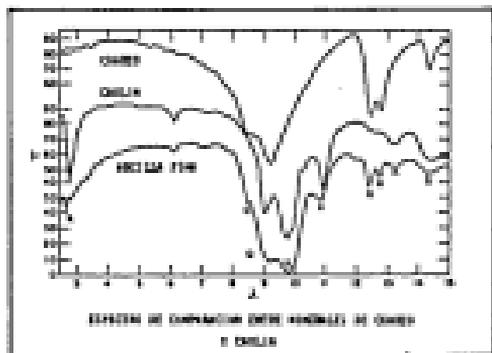
En se observan detalladamente los espectros de las 2 muestras se puede ver claramente que las mismas son muy similares y por tanto -- deben contener especies químicas similares. Estas especies son muy probablemente

- a) Silicatos SiO_2^{4-} en cantidad apreciable
- b) Fosfatos monovalentes PO_4^{3-}
- c) Sulfatos SO_4^{2-}

En las 3 sales también se presentan iones de absorción estrechos cuando el agua de cristalización (En $1000-2000$ y 1820 cm $^{-1}$) y - al grupo sulfato (En 1650 y 1610 cm $^{-1}$).

B) PARTE ANCIENDA DE LA MUESTRA

Para realizar esta parte se requiere de la información que las - tablas siguientes proporcionan -



RESULTADOS

Los minerales que probablemente componen las muestras son:

- a) Calcita $CaCO_3$
 b) Sulfato $CaSO_4$
 c) Bicarbonato $CaHCO_3$
 d) Sulfato $CaSO_4$
 e) Sulfato $CaSO_4$
 f) Sulfato $CaSO_4$
 g) Sulfato $CaSO_4$
 h) Sulfato $CaSO_4$
 i) Sulfato $CaSO_4$
 j) Sulfato $CaSO_4$
 k) Sulfato $CaSO_4$
 l) Sulfato $CaSO_4$
 m) Sulfato $CaSO_4$
 n) Sulfato $CaSO_4$
 o) Sulfato $CaSO_4$
 p) Sulfato $CaSO_4$
 q) Sulfato $CaSO_4$
 r) Sulfato $CaSO_4$
 s) Sulfato $CaSO_4$
 t) Sulfato $CaSO_4$
 u) Sulfato $CaSO_4$
 v) Sulfato $CaSO_4$
 w) Sulfato $CaSO_4$
 x) Sulfato $CaSO_4$
 y) Sulfato $CaSO_4$
 z) Sulfato $CaSO_4$

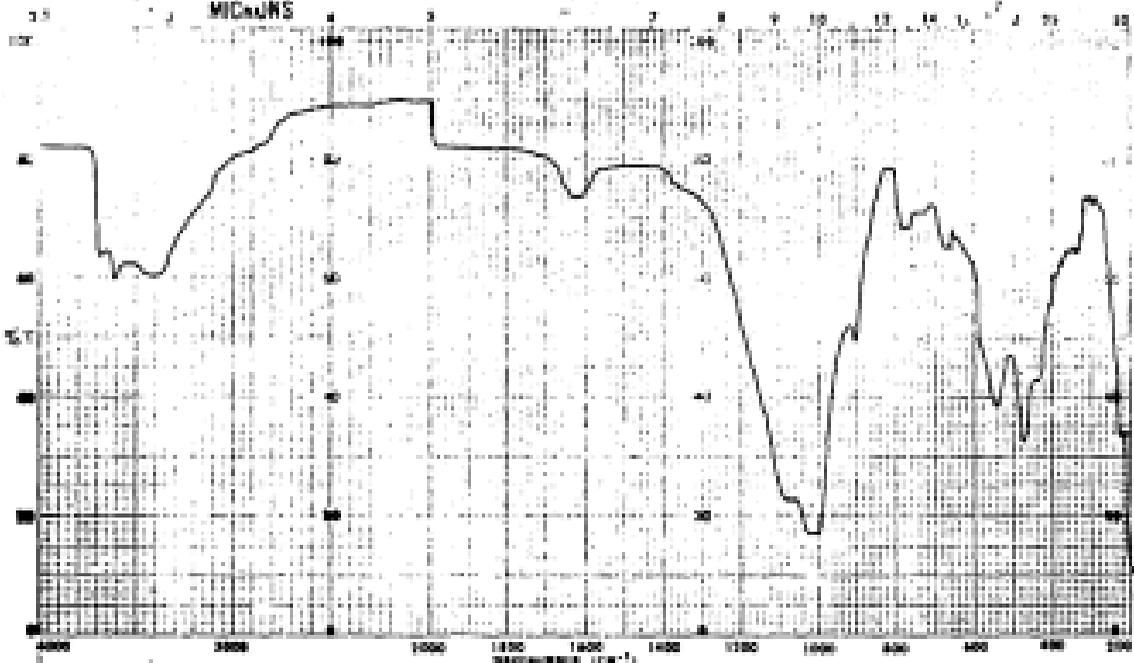
REFERENCIAS

Referencia # 1

Referencia # 2 pag. 318

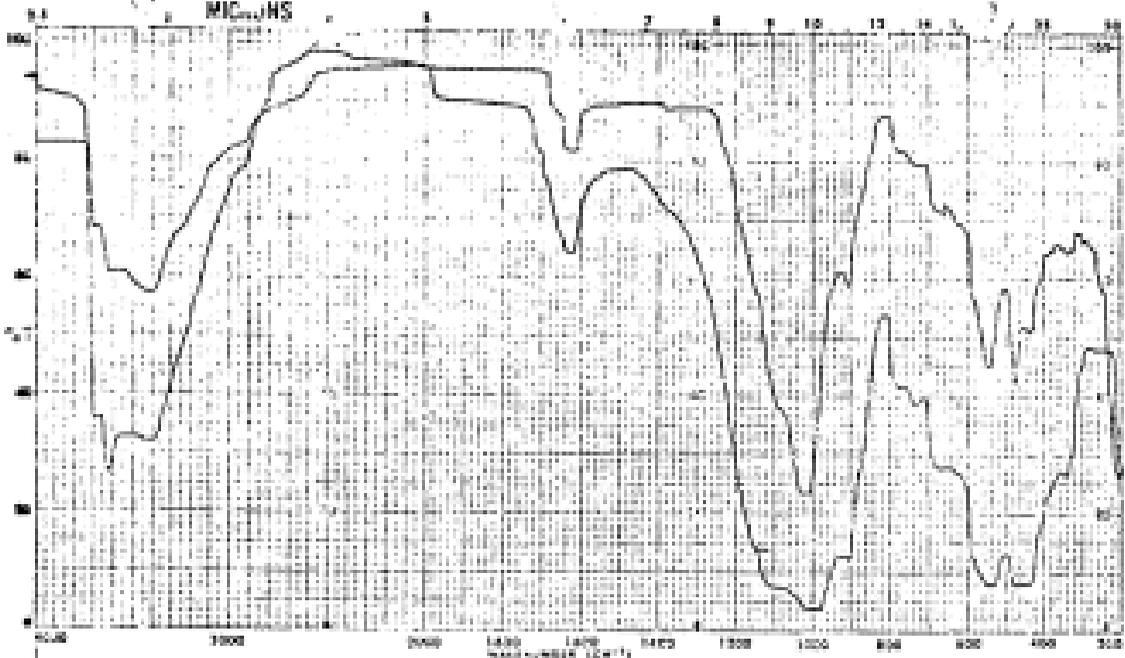
Esperamos se presenten los respectivos espectros de IR obtenidos

MICRONS



SAMPLE <i>I</i>	DEPTH of <i>Penetration</i>	TYPE <i>S</i>	SINGLE R.	REMARKS
	COIL	WAVE	R.F. SPEED.	
<i>Handwritten signature</i>	DRILL PATH	OPERATOR <i>Chen</i>	R.F. EXP.	
	ROTATION	SPEED <i>1000</i>	E. CODE	
	STRENGTH			

MICROHS



NAME <u>S</u> GRADE <u>Physics Department</u>	SUBJECT <u>Physics</u>	DATE <u>1/11</u>	PAGE NO. _____	REMARKS
	CONC. _____	QUIZ NO. _____	T.E. GRADE _____	
TEST DATE _____	COURSE NO. <u>PH 101</u>	SEC. <u>101-12</u>	ENG. TOP _____	
STUDENT NO. _____	INSTRUCTOR _____	No. 500-1000	LIBRARY _____	
			REV. NO. <u>1011</u>	

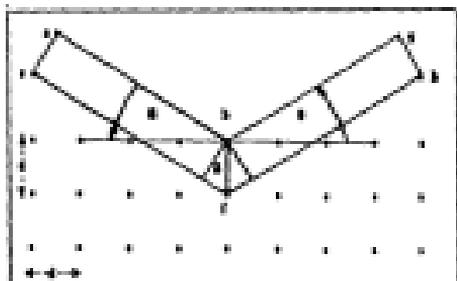
El Difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda es del orden de 1 \AA (10^{-10} m) a 1 nm .

La difracción de rayos X por los cristales es un fenómeno importante porque puede emplearse para revelar las ubicaciones relativas de los átomos en un sólido.

Los diagramas de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente. Para que un diagrama de difracción resulte observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz visible. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional en donde la distancia que se repite es de aproximadamente 10^{-10} m . (Distancia interatómica), actuando como una rejilla de difracción -- donde λ coincide de ondas llegan a interferir constructivamente -- para producir los picos de máxima intensidad a lo largo de una línea denominada rayo.

Para que 2 ondas lleguen al mismo punto del detector y produzcan la máxima intensidad es decir luego de ser difractadas por la red -- deben llegar en fase (interferencia constructiva) y para ello las distancias recorridas deben diferir en un número entero de longitudes de onda tal como lo muestra la siguiente figura:



$$a_i = a_0 + d \cos \theta_i \quad \text{y} \quad b_i = b_0 + d \cos \theta_i$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} a_i - a_0 &= d \cos \theta_i \\ b_i - b_0 &= d \cos \theta_i \end{aligned}$$

Donde:

- d = distancia interplanar
- θ = ángulo de difracción
- n = número entero (1, 2, 3)
- λ = longitud de onda

A esta ecuación se le conoce como ecuación de difracción de Bragg la cual nos permite determinar los espacios interplanares característicos de un cristal a partir de las medidas de los ángulos de difracción y conociendo la longitud de onda de los rayos X.

El factor más importante que interviene en la deducción de la ecuación de Bragg es la distancia regular que hay entre los planos de la red. Cuando el ángulo del rayo incidente es igual al ángulo del plano difractado hay un máximo de intensidad en el detector y foto - en consecuencia de los espaciamientos regulares de los átomos en el plano. Si la distribución de los átomos en los planos a la distancia entre los planos paralelos llega a ser irregular, como en el caso de los líquidos y los sólidos amorfos, no se observan diagramas tan nítidos de difracción de rayos X.

RESULTADOS

Los difractogramas obtenidos en cada caso fueron corridos tratando la muestra de 3 diferentes maneras:

- a) Muestra normal
- b) Muestra plastada
- c) Muestra calcinada

Observando dichos difractogramas y haciendo las debidas mediciones, anotando los valores máximos de las señales correspondientes se procedió a buscar en tablas reportadas en la literatura los números más probables en las muestras.

A juzgar por la forma de las señales, así como por los valores determinados puede decirse que las 3 muestras son muy similares.

Los minerales que probablemente se encuentren presentes son:

a) Calcita CaCO_3 (100%)

Se dice mínimo aparece aproximadamente a 7.15 Å y a 3.56 Å en las muestras normal y glicolada y debido a que al calentar el mineral se vuelve amorfo, la señal desaparece.

b) Monocita (Del grupo de las mica)
 $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (100%)

Se dice mínimo aparece aproximadamente a 10 Å en las muestras normal y glicolada, pero en la calientes se hace más débil.

c) Cristobalita SiO_2

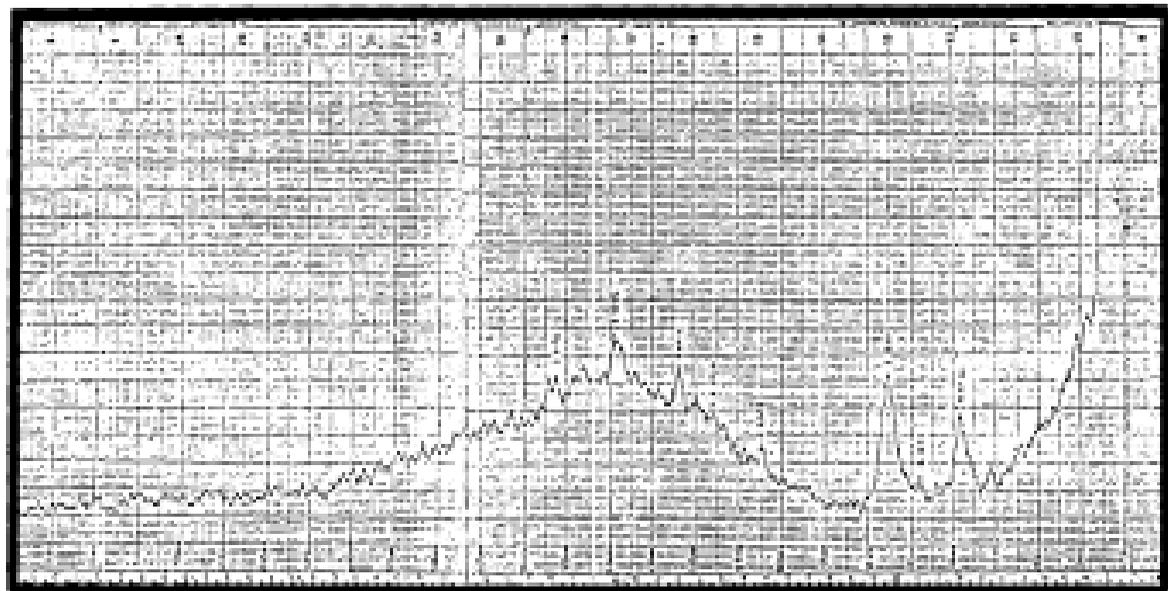
d) Albita (Del grupo de los feldspatos) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

A continuación se presentan las respectivas difracciones así como las tablas utilizadas para interpretarlas.

REFERENCIA

Referencia # 3 pag. 558 - 559

FIGURA 1. SPMG.



PISTON 1 SLODAR

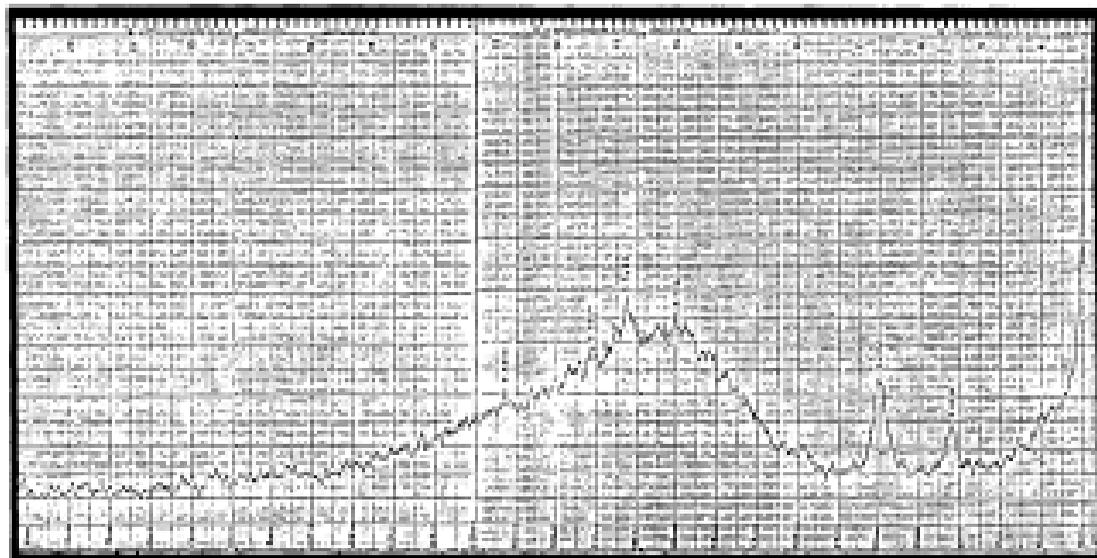
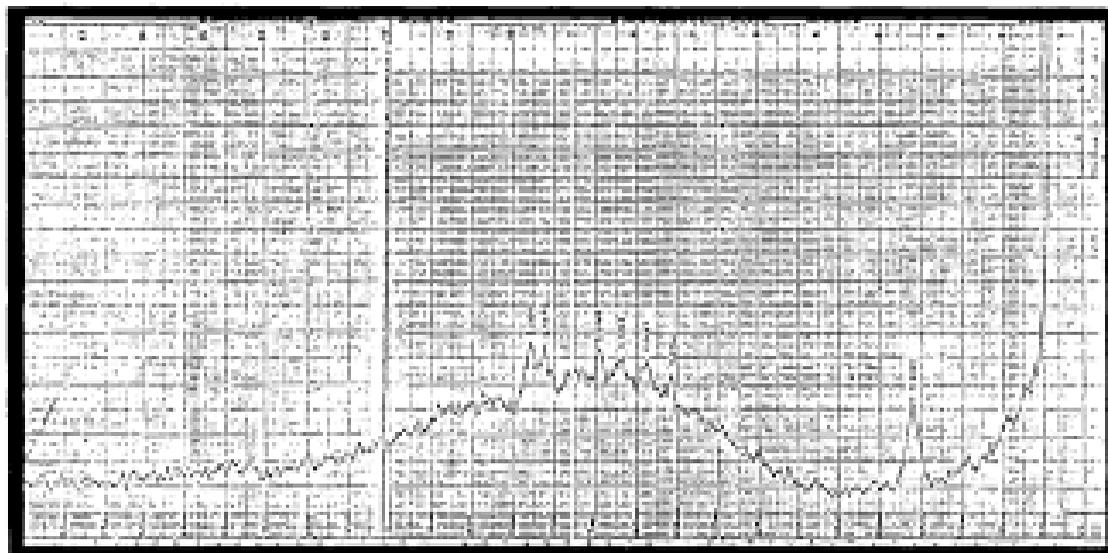


FIGURA 3 CALCINADA



PIEZA 2 NOROCC.

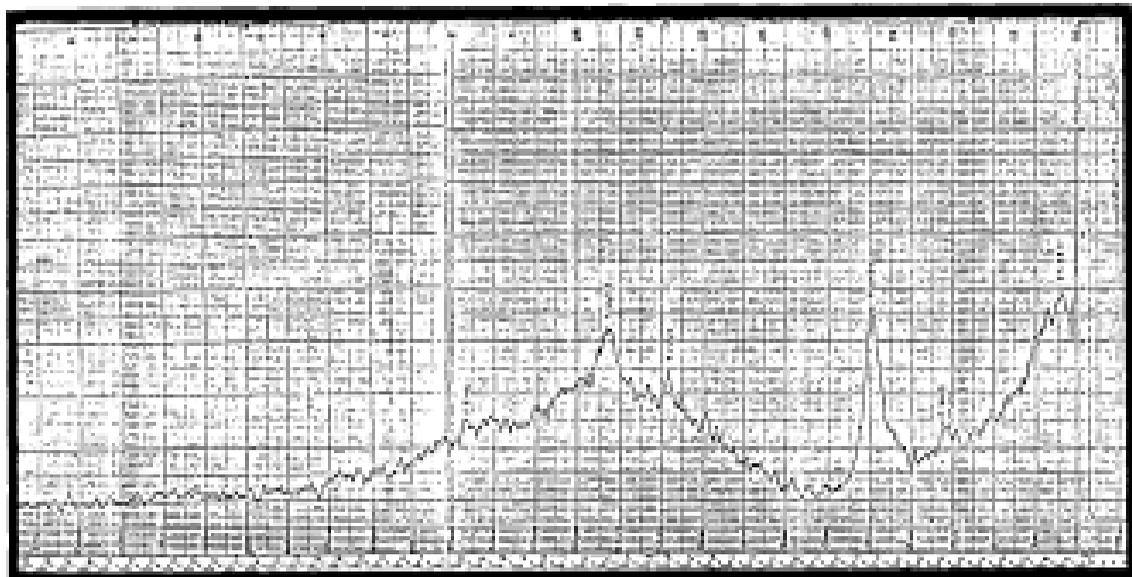


FIGURE 1. GIBCOLAN

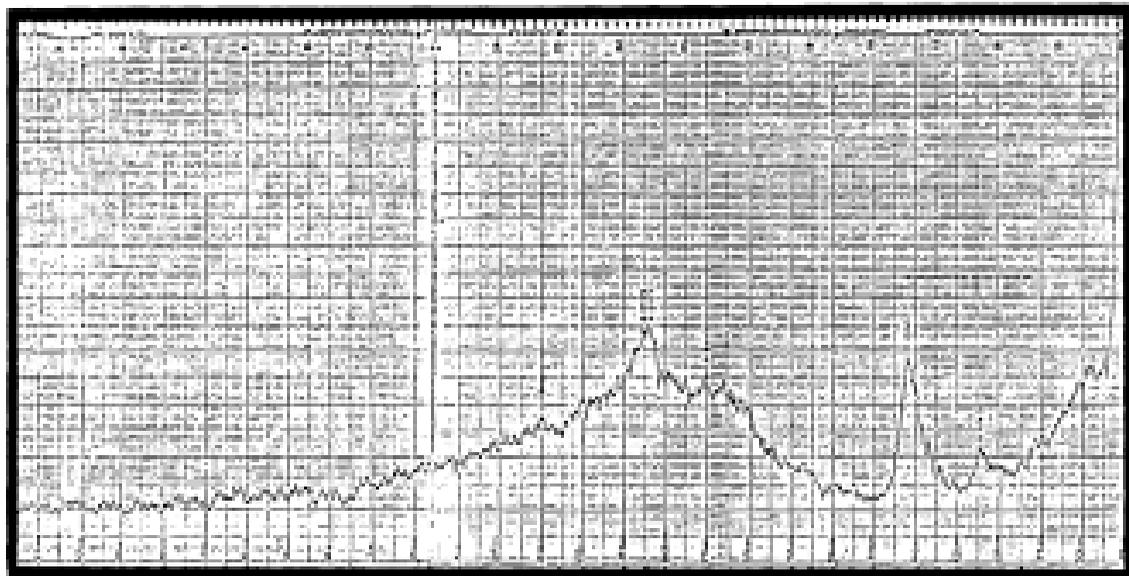
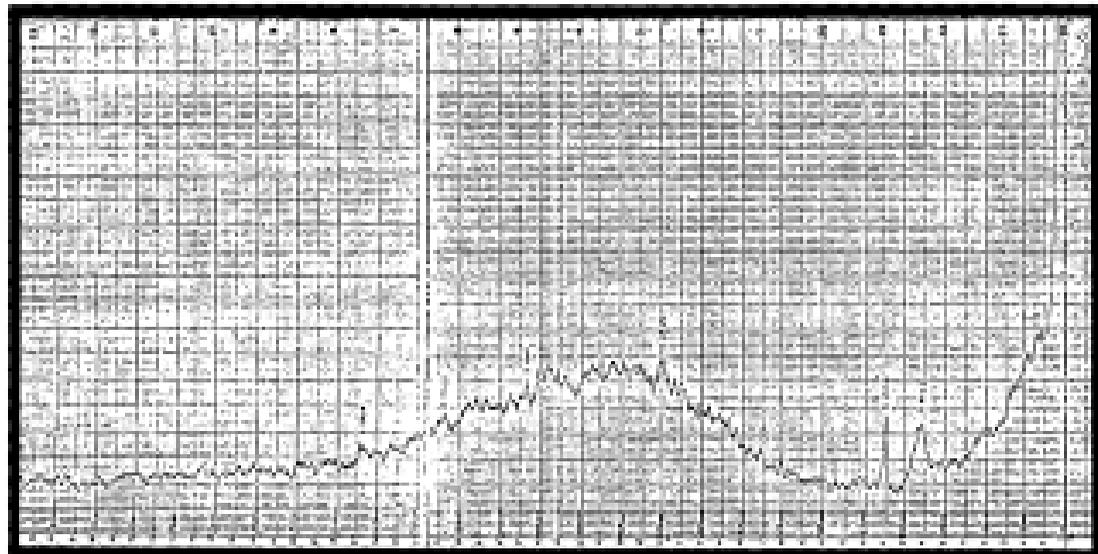
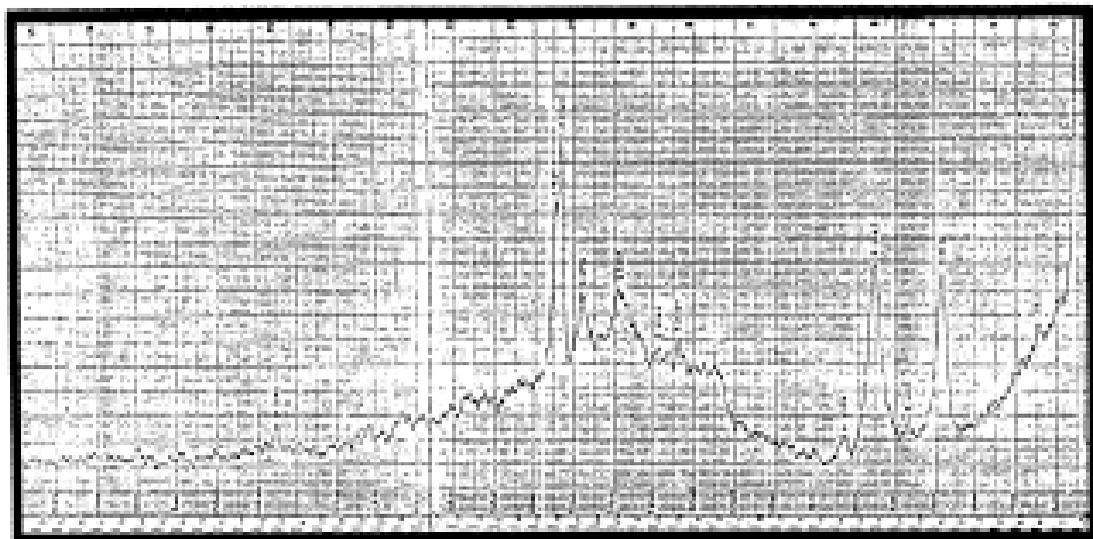


FIGURA 3. CALCIUM



MUESTRA 3 NORMAL



MUESTRA 3 OSCILADA

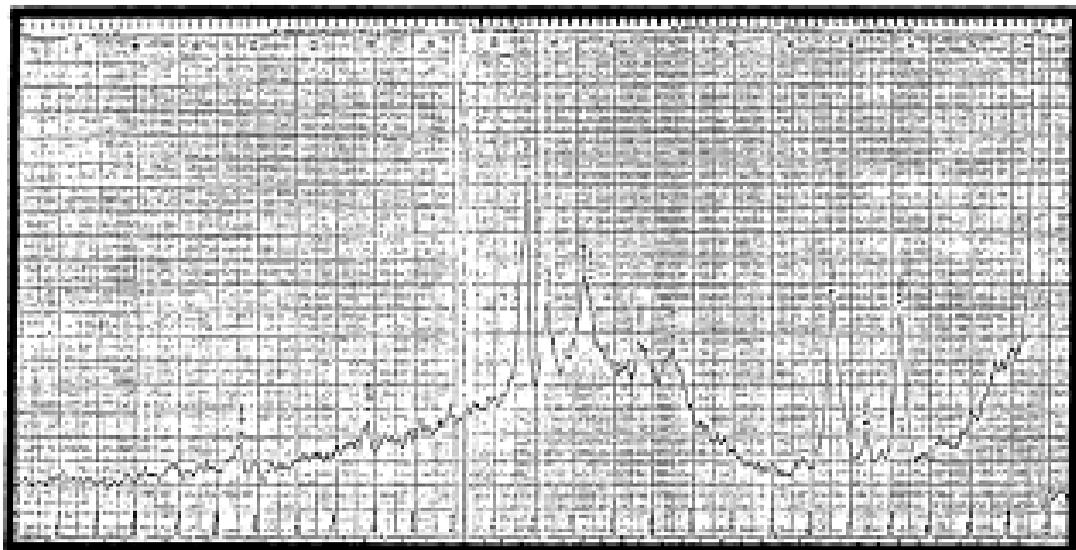
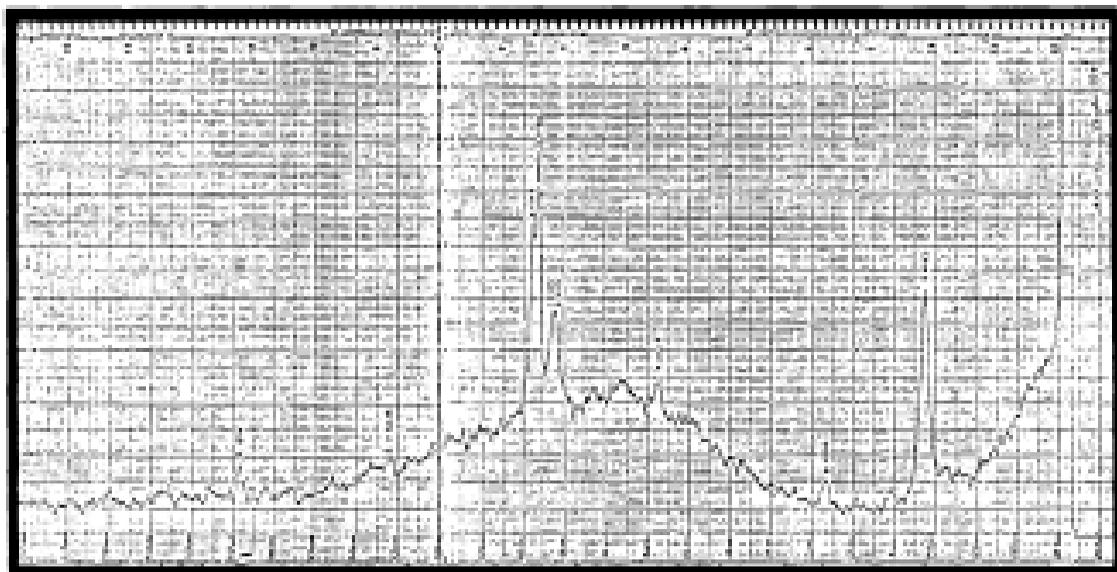


FIGURE 3 CALCIUM



d	2.21	2.28	4.05		$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristobalita alta		
L/T	100	100	100		a temperatura de fusión		
REFRACCIÓN (Brewer and Birch)				en L/T	en L/T		
Dr. Howard G. F. G. (1941)	1.59	1.59			1.57	1.57	1.57
Extracción de Raman (Gillman) 1941					1.51	1.51	1.51
	1.52	1.52			1.51	1.51	1.51
Extracción tridimensional	1.58	1.58			1.51	1.51	1.51
	1.57	1.57			1.51	1.51	1.51
	1.57	1.57			1.51	1.51	1.51

d	4.05	2.27	2.28		SiO_2 cristobalita alta		
L/T	100	100	100		Punto de ebullición		
				en L/T	en L/T		
	1.58	1.58			1.58	1.58	1.58
	1.57	1.57			1.57	1.57	1.57

d	2.28	2.28	4.05		$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristobalita		
L/T	100	100	100		a temperatura de fusión		
REFRACCIÓN (Brewster, G. exampl. to the JSPM, 1931)				en L/T	en L/T		
	1.58	1.58			1.58	1.58	1.58
Extracción de Langmuir					1.58	1.58	1.58
Extracción por punto de ebullición	1.58	1.58			1.58	1.58	1.58
	1.58	1.58			1.58	1.58	1.58

d	2.27	2.27	4.05		$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristobalita		
L/T	100	100	100		a temperatura de fusión		
REFRACCIÓN (Brewster and Langmuir, Geol. Council, R. F. 111 (1925))				en L/T	en L/T		
	1.57	1.57			1.57	1.57	1.57
					1.57	1.57	1.57
Extracción tridimensional	1.57	1.57			1.57	1.57	1.57
	1.57	1.57			1.57	1.57	1.57

el Determinación de materia perdida por calcinación

Por efecto de elevar la temperatura sobre una muestra de arcilla algunas de las sustancias que ésta contiene pueden transformarse en otras de acuerdo a las reacciones mostradas a continuación:



Para determinar el porcentaje de materia que se pierde al calentar la muestra se debe pesar una cierta cantidad de muestra y calcinarla a una temperatura de 800°C. El porcentaje obtenido por la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Mat. perdida} = \frac{1 - \left[\frac{\text{peso muestra calcinada}}{\text{peso muestra sin calcinar}} \right]}{1} \times 100$$

RESULTADOS

MUESTRA N	PESO MUESTRA SIN CALCINAR (g)	PESO MUESTRA CALCINADA (g)	% MATERIA PERDIDA POR CALCINACION
1	1.000	0.899	10.00
2	0.997	0.874	12.20
3	0.999	0.884	12.08

$$\% \text{ materia perdida} = \% \text{ CO}_2 + \% \text{ SO}_2 + \% \text{ H}_2\text{O} + \% \text{ Materia orgánica}$$

1) Determinación de pH

Los cambios de pH ejercen una marcada influencia en la plasticidad. Muchas arcillas naturales rojas para ladrillos, arcillas grises y otras arcillas plásticas presentan acidez (esta es, su pH = 7.0) y muchas arcillas de alfarería presentan alcalinidad (pH = 7.5). Por adición de carbonato sódico a las arcillas ácidas y de ácido acético (vinagre) a las alcalinas, su pH puede ajustarse a un valor óptimo - en que la moldabilidad es máxima.

El valor óptimo para las arcillas ácidas cae en el intervalo de pH de 8.0 a 8.5 en tanto que para las arcillas alcalinas está comprendido entre pH 7.3 y 7.5. El valor real debe determinarse individualmente para las arcillas individuales, puesto que la moldabilidad óptima se obtiene solo dentro de un pequeño rango de pH.

Desgraciadamente, aún recientemente ha sido posible medir el pH de una arcilla en el estado plástico. Se determinaba más correctamente en una mezcla arcilla-agua que era lo bastante líquida para ser agitada.

El pH óptimo para una arcilla dada encuentra comparando la arcilla original, y midiendo después gradualmente ácidos (ácido acético) o álcali (carbonato sódico, denominado con frecuencia "sosa") de agua) para llevar la arcilla hacia la neutralidad, comprobando en cada caso la moldabilidad a intervalos regulares pequeños.

Debe mantenerse una comprobación constante del pH de una pasta establecida, dado que el pH del agua corriente puede variar de un día para otro.

La mejora obtenida por el tratamiento de una arcilla para la varia a su pH óptimo se resume como sigue:

- 1.- La arcilla tratada es más plástica que la no tratada.
- 2.- Usualmente se requiere menos agua de mezcla para alcanzar la plasticidad deseada.
- 3.- Se requiere menor energía para pasar la arcilla a través de una malla debido a su mayor plasticidad.
- 4.- La pieza de arcilla está más perfectamente formada y tiene menos defectos de grietas y de coladuras.
- 5.- El material seco y tratado es menos permeable al agua y con frecuencia puede sumergirse en agua por 10 min. sin desintegrarse.

8.- La temperatura de cocción usualmente se va disminuyendo debido a que la arcilla toma una pasta más compacta.

RESUMEN

Para esta determinación se preparó una solución al 1% de arcilla en agua y se agitó aproximadamente media hora con el propósito de disolver la mayor cantidad de componentes de ésta. Luego de ello se procedió a medir su pH obteniéndose los siguientes resultados:

MUESTRA N	pH
1	7.91
2	7.10
3	7.85

REFERENCIAS

Referencia # 3 pag. 82 - 83

g) Determinación de humedad adherente

La parte de agua que puede ser eliminada por simple calentamiento a 100°C corresponde al agua retenida físicamente entre las partículas de la muestra mediante fenómenos de adsorción. El resto del agua forma parte de las moléculas de los silicatos mediante un enlace mucho más anérgico.

La temperatura de 110°C que se acostumbra usar para la determinación de la humedad es en realidad completamente correcta ya que algunas especies pierden agua aún antes de los 100°C (por ejm. perlas) mientras que otras necesitan temperaturas superiores a 100°C para eliminar su agua.

Las tres muestras se calentaron a 110°C por espacio de 15 minutos en una hornellena marca Bartrius. Utilizando la ecuación mostrada anteriormente se obtiene el porcentaje de agua adherente:

$$\% \text{ H}_2\text{O adherente} = \left[2 \left(\frac{\text{Peso final de muestra}}{\text{Peso inicial muestra}} \right) \right] \times 100$$

RESULTADOS

MUESTRA	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	% H ₂ O ADHERENTE
1	2.88	2.91	2.88
2	1.88	2.89	2.52
3	2.82	2.89	1.95

REFERENCIAS

Referencia # 5 pag. 244

D) Determinación de agua de combinación

Esta prueba se realizó utilizando en su caso marca Retenbe que contiene reactivo de Karl Fischer.

Los resultados obtenidos de esta prueba representan el porcentaje total de agua contenida en cada muestra, es decir tanto el porcentaje de agua adherente como el de agua de combinación.

$$\% H_2O \text{ combinación} = \% H_2O \text{ total} - \% H_2O \text{ adherente}$$

El % de H_2O total se obtiene por la ecuación:

$$\% H_2O \text{ total} = \frac{[\text{Factor promedio}] \times [\text{Vol. titulante}]}{\text{Peso en mg. de la muestra}}$$

$$\text{Factor} = \frac{[0.1500] \times [\text{Peso en mg. de tartrato de sodio}]}{\text{Volumen de titulante}}$$

RESULTADOS

Factor promedio = 6.44

MUESTRA	PESO (mg)	VOL. (ml)	H_2O TOTAL %	H_2O ADM. %	H_2O COMB. %
1	205	1.16	3.32	2.80	0.48
2	96.3	0.7	6.33	3.80	2.58
3	92.3	0.41	2.88	1.10	1.78

REFERENCIAS

Referencia # 5 pag. 244

CAPITULO IV
ANÁLISIS QUÍMICO

Calorimetría

Al hacer pasar radiación con una intensidad I_0 por la capa L de una solución, una parte se refleja (I_r), otra se absorbe (I_a) y la tercera se transmite (I_t).

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Debido a que las celdas utilizadas para medir la solución son de término y la de comparación son iguales, la magnitud I_r se puede despreciar y por consiguiente, la se puede determinar como diferencia.

$$I_a = I_0 - I_t$$

Generalmente la se analiza midiendo la magnitud I_t del flujo que ha pasado por la solución estudiada, de la magnitud I_0 del flujo que ha pasado por la solución de comparación, cuya absorción se toma convencionalmente igual a cero. Como solución de comparación con mayor frecuencia se utiliza un disolvente o una solución que contiene todas las reacciones, a excepción del componente que se determina.

Suponiendo que la capa L de la solución se compone de capas dl , de su espesor infinitesimalmente pequeño, la intensidad del flujo de energía radiante $[I]$ después de pasar por dicha capa disminuye en la magnitud dI :

$$-\frac{dI}{I} = \mu dl$$

μ = Coeficiente de absorción del medio

$$-\frac{dI}{I} = \mu \cdot dl$$

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{1}{I} dI = - \int_0^L \mu \cdot dl$$

$$\ln I_t - \ln I_0 = - \mu \cdot L$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = - \mu \cdot L$$

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\mu \cdot L}$$

$$I_t = I_0 e^{-\mu \cdot L} = I_0 e^{-\epsilon \cdot C \cdot L}$$

De acuerdo entonces a la ley de Beer: "La magnitud de absorción del flujo de energía radiante es directamente proporcional al número de partículas de la sustancia absorbente", se tiene que $K = \epsilon c$ donde:

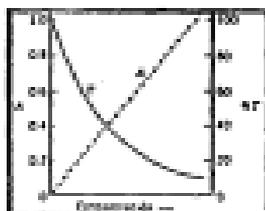
ϵ = coeficiente de absorción

c = concentración

$$\frac{I_0}{I} = 10^{\epsilon c L} = T^{-1}$$

$$-\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c L = A$$

Donde: A = absorbancia o densidad óptica de la solución
 T = transmitancia de la solución
 ϵ = coeficiente de proporcionalidad
 L = espesor de la celda



Si la concentración de la sustancia absorbente se expresa en moles por litro y el espesor de la celda en centímetros, la magnitud del coeficiente de proporcionalidad se denomina coeficiente de extinción molar.

El coeficiente de extinción molar es la característica principal de la absorción del sistema dado para una longitud de onda dada. Por tanto, para diferentes longitudes de onda, la absorción también es diferente ya que el coeficiente cambia.

REFERENCIAS

Referencia # 18 pag. 108 - 109

Volimetría

En este tipo de análisis, la cantidad de sustancia que se busca se determina en forma indirecta midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el analito. La reacción puede ser realizada a con otra sustancia químicamente equivalente.

El proceso de adición de un volumen medido de la disolución de concentración conocida, se denomina valoración.

El punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, anotado mediante un indicador.

Este cambio puede determinarse visualmente ya sea por un cambio de la coloración de la solución o por la aparición de un precipitado; puede también determinarse eléctricamente midiendo la fuerza electromotriz entre dos electrodos colocados en la disolución valorada (Potenciometría), midiendo la conductancia de dicha disolución (Conductimetría), midiendo la corriente que pasa a través de una celda (Amperimetría) o midiendo la cantidad de electricidad necesaria para completar una reacción (Coulombimetría).

Para que un proceso sea susceptible de ser aplicado en un método volumétrico debe cumplir con los siguientes requisitos:

- a) La reacción debe ser sencilla.
- b) La reacción debe ser estequiométrica.
- c) La reacción debe ser rápida.
- d) La reacción debe ser completa.

REFERENCIAS

Referencia # 11 pag. 216 - 266

Gravimetría

La gravimetría es un método analítico cuantitativo cuya base es la obtención del peso del compuesto estable que contiene el elemento que se desea cuantificar.

Un cambio en la naturaleza química de las sustancias se representa mediante una ecuación; pero ésta además, representa las cantidades de cada uno de los elementos o compuestos que intervienen en el fenómeno. Esto resulta fundamental en los cálculos analíticos, pues conociendo el peso de uno de los productos de la reacción, es fácil deducir el peso del elemento o del compuesto que lo produjo. De ahí la utilización del llamado factor gravimétrico, el cual representa la cantidad del elemento, radical o compuesto buscado, en la unidad de peso del precipitado.

Existen diversos tipos de gravimetría y uno de ellos es la gravimetría de precipitación. Esta técnica, por regla general, se basa en la separación del elemento, radical o compuesto a determinar, del resto de los constituyentes en forma de un compuesto insoluble, el cual debe obedecer a la ley de las proporciones definidas, es decir, que los elementos que lo constituyen deben guardar entre sí una relación invariable.

Se da el nombre de solubilidad de una sustancia a la cantidad mínima que de ella puede disolverse en condiciones definidas de temperatura. La solución resultante se llama solución saturada.

Con base en el principio de Le Chatelier, se da el nombre de constante del producto de solubilidad (K_{ps}), a una constante de equilibrio, que se establece en una solución saturada, entre el soluto no disuelto y sus iones.

$$aA^{+n} + bB^{-m} \rightleftharpoons \text{sol.}$$

$$K_{ps} = \frac{[A^{+n}]^n [B^{-m}]^m}{[AB]^{n+m}}$$

REFERENCIAS

Referencia # 12 pag 7 - 26

Fluorescencia de llama o fluorescencia.

Cuando los átomos se someten a una energía térmica suficientemente intensa proporcionada por flamas o chispas, los electrones saltan desde su estado fundamental a niveles de energía más elevados. Después inician y se apartan de los átomos (ionización). Los e^- excitados al regresar a su estado normal emiten el sobrante de energía en forma de fotones de energía radiante. Como los e^- pueden ocupar solamente estados energéticos de flamas, la emisión de luz a longitudes de onda definidas. Con energías de excitación relativamente bajas, como sucede con las flamas, la emisión se produce principalmente en la región visible del espectro.

Las flamas con características características son producidas por compuestos de sodio (amarillo), estroncio (rojo), bario (verde), calcio (violeta) tal constituyen buenos cualitativos corrientes de estos elementos.

La correlación entre la energía radiante emitida por un elemento y su concentración en la base del análisis por fluorescencia.

La diluición de la muestra se estudia en la flama y se mide la intensidad de la emisión. Esta intensidad se interpola en una curva de calibración preparada previamente, tal como en la espectrofotometría de absorción.

REFERENCIAS

Referencia # 11 pag. 542 - 556.

Principales reacciones de equilibrio

a) Determinación de silicio

Óxidos del silicio

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno pero constituye aproximadamente el 3% de la corteza terrestre.

El silicio elemental tiene los tres metales más abundantes, pero su conductividad eléctrica es mucho más pequeña que la de los metales. Su red cristalina es igual a la del diamante. Aunque el silicio es más o menos inerte a la temperatura ambiente, reacciona a temperaturas más altas con todos los halógenos para formar los tetrahaleosilanos, con el oxígeno para formar el SiO_2 y con el nitrógeno para formar el Si_3N_4 . Cuando se trata de un hueso fuerte, se disuelve con desprendimiento de hidrógeno.



El hidrato de silicio o sílice existe como un sólido de red tridimensional de enorme estabilidad. En una forma cristalina del SiO_2 los átomos del silicio están dispuestos exactamente como los átomos de carbono en el diamante, excepto que los átomos de oxígeno están en el centro de la distancia entre ellos. La estructura cristalina del cuarzo, la forma más conocida de SiO_2 , es una ligera modificación de éste ordenamiento.

El SiO_2 puro se presenta en 2 formas, cuarzo y cristobalita, si bien está siempre tetrahédricamente unido a 4 átomos de oxígeno pero los enlaces tienen un gran carácter iónico. En la cristobalita los átomos de silicio están unidos del mismo modo que los de carbono en el diamante, con átomos de oxígeno en los puntos medios de cada par.

El cuarzo y la cristobalita se interconvierten mediante el calor:



Estos procesos son lentos, puesto que se requiere romper y formar sucesivamente los enlaces, y es muy alta la energía de activación. Sin embargo, las velocidades de conversión están profundamente afectadas por la presencia de impurezas o por la introducción de ácidos de metales alcalinos.

Por enfriamiento lento de SiO_2 fundido o por calentamiento de cualquier forma sólida hasta la temperatura de refundación, se forma un material amorfo de apariencia vítrea que es de hecho un vidrio amorfizado general, es decir, un material que no sólo carece de ordenación importante sino que es una disipación desordenada de cadenas de líneas, láminas o unidades tridimensionales.

Cuando se funden los óxidos de los carbonatos de los metales alcalinos con sílice, SiO_2 , se forman varios silicatos alcalinos. El más simple es Na_2SiO_3 en el cual el catión SiO_4^{4-} consiste en un átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno, ubicados en los esquinas de un tetraedro regular. No obstante, existen muchos otros silicatos alcalinos, tales como $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$. A pesar de las diversas fórmulas empíricas de estos compuestos, se cuenta que sus estructuras pueden entenderse en términos de una repetición de la unidad fundamental, el SiO_4^{4-} tetraédrico.

La siguiente figura muestra como están constituidas las estructuras de varios silicatos alcalinos, a partir de la unidad fundamental — el SiO_4^{4-} tetraédrico. Cuando dos tetraedros comparten un átomo de oxígeno de cada tetraedro son compartidos con los vecinos, se pueden generar estructuras de anillo, como la del $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ "a cadenas infinitas" de tetraedros de fórmula empírica SiO_3^{2-} . Se puede formar una estructura de cadena doble cuando tetraedros alternos de 3 cadenas simples comparten átomos de oxígeno, resultando en un anillo de fórmula empírica $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. Esta cadena doble puede extenderse de manera similar para formar una capa infinita de tetraedros, cada uno de los cuales comparte tres átomos de oxígeno con sus vecinos. La fórmula empírica de esta red es SiO_2 . Como veremos, son posibles las redes tridimensionales tales de átomos si algunos de los átomos de silicio son reemplazados por Al. En los silicatos alcalinos, los aniones positivos ocupan posiciones en la estructura del anillo, de tal manera que se logra el balance de la carga y los aniones se mantienen unidos por la atracción coulombica hacia los cationes.

Si cada tetraedro SiO_4^{4-} compartiera con 4 átomos de oxígeno con sus vecinos, se tendría una estructura de fórmula empírica SiO_4 y el anión sería tridimensional de la estructura del cuarzo.

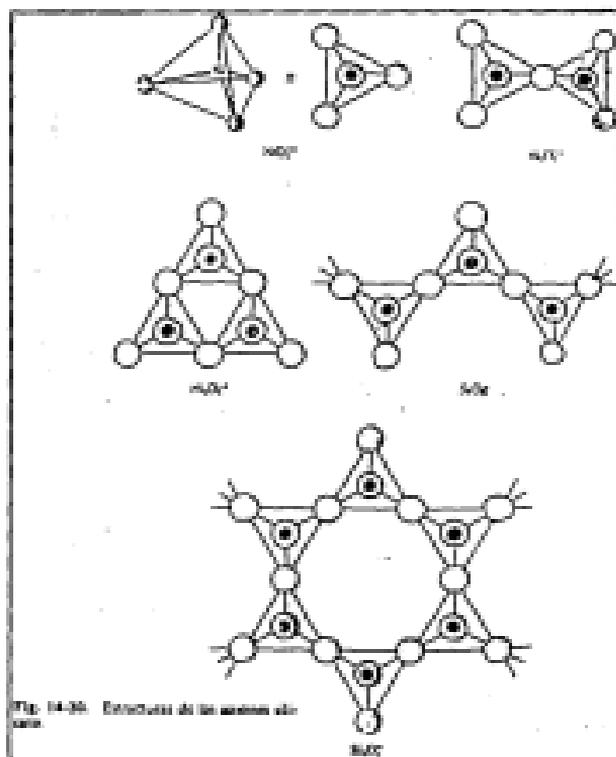


Fig. 14-35. Estructura de los aniones silicatos.

Para lograr una estructura tridimensional algunos de los iones Si^{4+} deben ser reemplazados por Al^{3+} y a fin de mantener el balance de la carga eléctrica total en el cristal, otros cationes deben entrar en las intersticios de la red. De este modo existen minerales de fórmula general $MAl_3Si_3O_{12}$, como en los feldspatos.

Determinación gravimétrica de sílice

Procedimiento

El material se muele en un mortero; se pesa 1 g y se pesa a su vez un crisol de platino. Se le agregan 8 g de una mezcla equimolecular de H_2O_2 y H_2SO_4 y con una varilla se mezcla íntimamente con la muestra. Posteriormente se cubre con 2 g adicionales de fundente.

Con el crisol cubierto se calienta la mezcla poco a poco con el fin, primero de eliminar la humedad y después de evitar con el desprendimiento gaseoso sus fuentes y provocar ebullición. Este calentamiento se realiza con un mechero Fisher con flama de suave calor y por espacio de 10 min. o hasta que ya no haya desprendimiento de gas y después con flama fuerte hasta lograr una fusión tranquila por 10 min.

Se toma el crisol por la parte superior con pinzas y haciendo lo posible inclinándolo se provocará que la masa fundida cubra las paredes y se vaya enfriando y solidificando en capas delgadas y para que el fundente acceda sobre cualquier partícula que hubiera quedado sin reaccionar.

Cuando la masa ha solidificado el crisol se sumerge en agua fría así tanto que ésta penetre a su interior.

La tapa y el crisol se lavan con HCl al 20 % adicionando las lavadas a un vaso de precipitados. En esta forma se adiciona el HCl volúmicamente para decomponer todos los carbonatos y óxidos formados calentando para que se disuelva toda la masa y se desprenda todo el CO_2 .



El líquido se evapora a sequedad. El résido se humedece con 10 ml de HCl conc. se diluye con 100 ml de agua y se hierve por 10 min. para disolver los cloruros. El résido se filtra y se lava varias veces con HCl diluido y finalmente con agua caliente hasta eliminación total de cloruros. Utilícese papel filtro de cenizas conocidas.

Las lavadas y el filtrado se reúnen y añaden a 250 ml para determinar posteriormente calcio y sulfatos.

El filtro y el precipitado se pesan a un crisol de platino y se calientan a 1000°C cubriendo la temperatura gradualmente.

El crisol se pesa entonces a un desecador y ya frío se pesa. Es posible comprobar este peso con una calcinación adicional.

El crisol se le adicionan 2 ml de agua destilada, 4 gotas de H_2SO_4 , 10cc y 5 ml de HF al 48 % calentado lentamente hasta evaporar las gotas de H_2O . Crisol y residuos son calcinados en Fisher por 5 min. y se pesan luego de enfriarlos en el desecador. La determinación de peso representará SiO_2 .



La sílice separada contiene como impurezas ácidos metálicos que se transforman en sulfatos luego del tratamiento con los ácidos oxofloros que la sílice se convierte en fluoruro de sílice que por calentamiento se evapora. Los sulfatos residuales se transforman entonces en los respectivos ácidos orgánicos:



RESULTADOS

MUESTRA #	Peso actual muestra seca. - Peso actual vaso		% SiO_2
	PESO CRISOL CON MUESTRA CALC. (g)	PESO CRISOL VACIO (g)	
1	18.96	18.21	55.1
2	18.87	18.33	54.31
3	18.44	18.21	53.75

REFERENCIAS

Referencia # 13 pag. 558 - 559

Referencia # 14 pag. 318

Referencia # 15 pag. 18

El Determinación de calcio

Química del calcio

El calcio es el tercer metal más abundante en la corteza terrestre : En plantas y sustratos.

En calcio estado de oxidación estable es el (II). El metal es muy activo químicamente como agente reductor



Los minerales de calcio mas comunes son: CaCO_3 , MgSO_4 , (Hidroxido) CaOH_2 , FeSO_4 (Forma hidratada) CaSO_4 , (Sulfato) y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Fosfato).

Cuanticativamente, el ión Ca^{2+} se separa e identifica en forma de oxalato que es poco soluble en agua, pero que se disuelve en HCl para hacer la prueba de la flama. El color que resulta es rojo - anaranjado.

Cuantitativamente, el ión Ca^{2+} se precipita en forma de oxalato y se calcina a carbonato o bien se disuelve en H_2SO_4 y el ácido oxálico liberado se titula con una solución valorada de permanganato.



Si la reacción se lleva a cabo en frío, se obtendrá un precipitado muy fino. Se prefiere entonces llevar a ebullición y filtrar posteriormente, hasta conseguir que se formen partículas de suficientemente grandes para que puedan ser retenidas por el papel filtro.

Los complejos más importantes del ión calcio son los que se obtiene con con el EDTA (ácido etileno diamino tetraacético).



Desde el ión Ca^{2+} , de la misma manera que el ión Mg^{2+} sustituye a los carbonatos de las dióxidos del EDTA y se liga por un enlace de coordinación con los átomos de nitrógeno del ácido.

Determinación volumétrica de calcio con KMnO_4 .

Procedimiento

El fundamento de este método está en la precipitación del metal - como oxalato de calcio y determinación de la cantidad de ácido oxálico en la disolución del precipitado en H_2SO_4 .

Del filtrado obtenido al separar la sílice, se toman 100 ml y se pasan a un vaso de precipitado de 400 ml. Se añaden entonces 100 ml - de una solución precipitante preparada de la siguiente manera:

3.5 ml. Hidróxido de amonio
 2 g. Ácido oxálico
 2 g. Oxalato de amonio
 2 g. Cloruro de amonio
 10 g. Urea
 90 ml. H₂O destilada

Después de la adición la solución se pone a calentar a ebullición ligera por espacio de un día de 1 hora. Pasado este tiempo se retira del calor, se le agregan 5 gotas de amoníaco. El filtrado deberá hacerse con un crisol Gooch.

Es también muy importante resaltar que se deberá prolongarse el calentamiento por más de una hora ya que así aumenta el riesgo de una contaminación con oxalato de magnesio.

El vaso y el precipitado se lavan varias veces con agua caliente. Con el chorro del frasco lavador se baja el precipitado al vaso donde se hace la precipitación y se le agregan 100 ml de H_2SO_4 al 10% y la solución se titula con KMnO_4 0.1 N hasta que la solución tome un color rosa permanente por 30 segundos.

RESULTADOS

$$\% \text{ Ca} = \frac{\left(\frac{\text{g. Ca/100 ml.}}{\text{1 g. muestra}} \right) \cdot \text{Aforo}}{\text{1}} \cdot 100$$

Debido a que en algunas de las tres muestras se observó la formación de un precipitado de oxalato de calcio, se consideró inútil realizar la titulación con permanganato de potasio y en su lugar se usó un método de los respectivos cálculos volumétricos.

REFERENCIAS

- Referencia # 12 pag 323
 Referencia # 18 pag 22
 Referencia # 16 pag 362 - 364

ii) Determinación de sulfatos

Química del sulfato

El ión sulfato SO_4^{2-} se reduce aparte en su máximo estado de oxidación, es decir IVII por lo cual sólo puede actuar como especie oxidante ya:



Con excepción de los siguientes sulfatos, la gran mayoría de sulfatos son bastante solubles:

CaSO_4	$K_{sp} = 2.4 \text{ E } -5$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$K_{sp} = 2.4 \text{ E } -5$
SrSO_4	$K_{sp} = 3.0 \text{ E } -6$
BaSO_4	$K_{sp} = 1.0 \text{ E } -10$
PbSO_4	$K_{sp} = 1.5 \text{ E } -8$
Ag_2SO_4	$K_{sp} = 1.5 \text{ E } -5$

Se han propuesto varias titulaciones para la determinación cuantitativa de sulfatos, empleando BaCl_2 soluciones alcohol-agua, e indicadores como la alizarina, pero ninguno de ellos resulta ser tan preciso como el antiguo método gravimétrico en el cual se precipita BaSO_4 , se calcina y se pesa, de acuerdo a la siguiente reacción:



Determinación gravimétrica de sulfato

Procedimiento

La alícuota de 10 ml se pasa a un vaso de 100 ml pesándose a calentar tapado y en caliente se le va agregando gota por gota una solución de BaCl_2 hasta completar 5 ml. Se evita del calor y se deja toda la noche para lograr una precipitación total del BaSO_4 , de acuerdo a la siguiente reacción:



Se filtra por un filtro de poro muy cerrado, bajando todo el líquido todo y lavándolo con una solución saturada de HCl al 2 %.

El filtro y el precipitado se pesan en un crisol de porcelana y se calcinan en una mufla eléctrica elevando la temperatura hasta 700°C por 10 min. Se deja enfriar el crisol en un desecador y se pesa ya frío.

RESULTADOS

g BaSO_4 en alícuota = Peso crisol + muestra seca. - Peso crisol vacío

g BaCl_2 en muestra = $\frac{\text{g BaSO}_4 \text{ en alícuota} \times 200 \text{ ml muestra}}{50 \text{ ml alícuota}}$

g SO_4^{2-} en muestra = $\frac{\text{g BaSO}_4 \text{ en muestra} \times 96 \text{ g } \text{SO}_4^{2-}}{233.24 \text{ g BaSO}_4}$

% SO_4^{2-} en muestra = $\frac{\text{g } \text{SO}_4^{2-} \text{ en muestra}}{1 \text{ g muestra}} \times 100$

% SO_3 en muestra = $\frac{\text{g } \text{SO}_4^{2-} \text{ en muestra} \times 80 \text{ g } \text{SO}_3}{96 \text{ g } \text{SO}_4^{2-}}$

MUESTRA	% SO_4^{2-}	% SO_3
1	3.89	3.24
2	3.97	3.30
3	4.00	3.35

REFERENCIAS

Referencia # 10 pag. 22

Referencia # 14 pag. 451 - 452

Segunda porción de muestra

Preparación de la segunda porción de la muestra

Pesar 10 g de la muestra seca pasada a un crisol de platino cuidadosamente pesadamente 10 ml de H_2SO_4 , 1 ml de HNO_3 , 20 ml de H_2O al 40%.

El crisol se calienta moderadamente en una perilla hasta que empiecen a aparecer humos de SO_2 , se calienta a ebullición hasta que el residuo seco se desprende más o menos volúmenes.

El crisol se pasa a un vaso de 250 ml comenzando 200 ml de H_2O y 10 ml de HNO_3 al 70% y se calienta en una perilla de bajo calor pa ra que el residuo en el crisol se disuelva. Cuando la operación total se ha hecho el crisol se lava perfectamente por dentro y por fuera con el agua de la planta. La solución se extrae y se añade a 250 ml. Esta solución se llamará solución B y de ella se toman las alícuotas para las determinaciones individuales de acuerdo a la siguiente tabla

ALICUOTA	PAQUET A	ESPECIE DETERMINADA	METODO
1 ml	Matraz afora- do 200 ml	Fuerza total	Colorimétrico
100 ml	Vaso 250 ml	H_2O_2 e indirectamente Al	Gravimétrico
10 ml	Matraz afora- do 50 ml	Manganeso	Colorimétrico
10 ml	Matraz afora- do 100 ml	Sodio	Fotométrico
10 ml	Matraz afora- do 100 ml	Potasio	Fotométrico
5 ml	Matraz afora- do 100 ml	Fósforo	Colorimétrico
10 ml	Matraz afora- do 200 ml	Cloruro	Volumétrico
Resto de la solución B		Elementos especiales	Espectroscópico

a) Decoloración de hierro total

Química del Hierro

El hierro ocupa el cuarto lugar en abundancia en la corteza terrestre (constituye aproximadamente el 4.8% de ella) y el segundo lugar entre los metales después del aluminio. Esta abundancia y sus propiedades mecánicas deseables en la condición oscura, hacen del hierro un elemento de sobresaliente importancia tecnológica.

Los principales minerales de hierro son la hematita, Fe_2O_3 , la magnetita Fe_3O_4 , y la limonita $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

El metal se disuelve fácilmente en las ácidos minerales diluidos formando sales ferricas que en solución acuosa muestran una coloración verde amarillada.



Las sales ferricas son muy inestables tanto que el oxígeno húmedo del aire las oxida a férricas. En medio ácido esto ocurre más lentamente que en medio básico. Las sales Fe^{2+} sólo son estables en forma de sales complejas como la sal de Mohr (Esta sal es tan estable que se utiliza en el análisis volumétrico como patrón).



El ion férrico en solución acuosa se reduce para el ion ferroso si la solución se aguda o se torna amarga.

Con las bases fuertes, el ion ferroso forma el hidróxido de color blanco, el cual se oxida lentamente con el oxígeno del aire hasta que finalmente se forma el hidróxido férrico de color pardo-rojo. Si éste se le lleva a calcinación se forma el óxido férrico de color rojo.

El hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$ es un verdadero hidróxido mientras que el $Fe(OH)_3$ es en realidad un óxido hidratado $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ el cual también puede formarse por oxidación de una base fuerte sobre una solución acuosa de iones férricos.

Cuantitativamente el hierro se determina por gravimetría calcinando de lo precipitado del óxido hidratado y pesándolo como óxido.

Existen varios métodos colorimétricos que permiten determinar directamente el grado de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} . Los más difundidos son los métodos de determinación de hierro (III) con tiocianato y del hierro (II) con ortofenantrolina.

El hierro (II) en medio ácido forma con el tiocianato varias complejaciones complejas de diferente composición con estabilidad baja. En solución acuosa siempre hay un mezcla de complejos con número de coordinación de 1 a 6. Durante la determinación colorimétrica de hierro hay que agregar un gran exceso de tiocianato, a fin de crear condiciones para la formación de un complejo saturado al máximo.

En la solución estudiada debe mantenerse la misma concentración de tiocianato a fin de que a concentración igual de hierro se obtenga una intensidad idéntica de colores. En estas condiciones se cumple la ley de Beer en un gran intervalo de concentraciones de hierro.

La interferencia principal de los compuestos de hierro es oxidación.

Determinación colorimétrica de hierro total

Procedimiento

Una alícuota de 1 ml de la solución B se pone en un matraz aforado de 200 ml y se le agregan 10 ml de HNO_3 al 25% (con el fin de oxidar el hierro ferroso que pudiera existir) y 10 ml de la solución de KSCN 20% (Preparada pesando 20.1 g de KSCN y aforando a 100 ml.) y luego se afora con H_2O destilada hasta un volumen de 200 ml. 15 minutos después se determina la absorbancia de la solución coloreada resultante a una longitud de onda de 470 nm.

La concentración de la solución problema se calcula intercambiando el valor de su absorbancia en la gráfica construida a partir de una curva patrón. Las reacciones ocurridas son:



Solución 1.- 10 ml de KClO_4 al 12% y 200 ml. de H_2O destilada

Solución 2.- Disolvente 0.2500 g de sal de Mohr (40 mg de Fe) en 20 ml de H_2SO_4 al 1%. Agregar 1 ml de HNO_3 y aforar a 200 ml con lo que se obtiene una sol. de conc. 80 mcg de Fe/ml.

CURVA DE CALIBRACION

Tubo #	SOL. B (ml)	SOL. B (ml)	Mcg Fe	SOL. I (ml)	HNO_3 25% (ml)	KSCN 20% (ml)	H_2O (ml)
1	0	-	0	5	10	10	175
2	1.5	-	200	5	10	10	173.5
3	3	-	400	5	10	10	170
4	1.5	-	600	5	10	10	167.5
M1	-	1	?	-	10	10	179
M2	-	1	?	-	10	10	179
M3	-	1	?	-	10	10	179

RESULTADOS

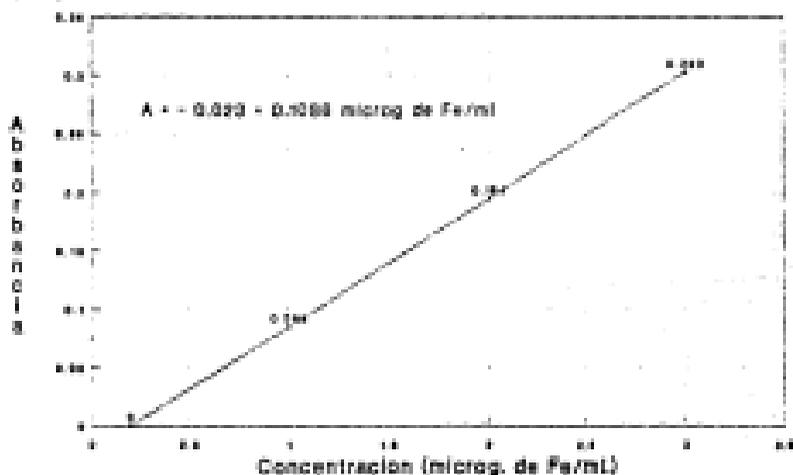
TUBO #	CONCENTRACION (mcg Fe/ml)	ABSORBANCIA
1	0	0
2	1	0.052
3	2	0.103
4	3	0.215

Realizando una regresión lineal sobre estos datos se obtiene la siguiente ecuación:

CURVA DE CALIBRACION DE FIERRO

Determinación colorimétrica

Método del tiocianato



CRGG

Espectrofotómetro Beckman DU - 85

Interpolando las absorbancias de las muestras respectivas se obtiene las siguientes concentraciones:

MUESTRA #	ABSORBANCIA	CONCENTRACION (mg Fe/ml)
1	0.001	0.073
2	0.004	0.290
3	0.013	1.000

mg Fe en alícuota = Concentración \times 200 ml (Alícuota)

mg Fe en muestra = $\frac{\text{mg Fe en alícuota}}{1 \text{ ml alícuota}} \times 250 \text{ ml}$ (Muestra)

% Fe en muestra = $\frac{\text{mg Fe en muestra}}{1.25 \text{ g Muestra}} \times 100$

% Fe_2O_3 en muestra = $\frac{\% \text{ Fe} \times (160 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3)}{112 \text{ g Fe}}$

MUESTRA #	% Fe_2O_3
1	5.35
2	9.79
3	13.92

REFERENCIAS

- Referencia # 13 pag. 873 - 875
 Referencia # 14 pag. 458 - 462
 Referencia # 15 pag. 469 - 30
 Referencia # 17 pag. 498 - 499

b) Determinación de aluminio

Química del aluminio

El aluminio es el elemento metálico más común en la corteza terrestre y se encuentra en las minerales como feldspatos y micas entre otros. Las depósitos más importantes son los de óxidos hidratados como la bauxita $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. A pesar de ser un elemento definitivamente metálico presenta en pequeño grado propiedades que con frecuencia están asociadas con los no metales: forma un óxido establemente metálico y halogenuros que son algo volátiles.

El potencial de electrodos del aluminio:



muestra que su metal es un fuerte agente reductor. En las condiciones ordinarias, sin embargo, la superficie del aluminio se cubre con una capa tenue, inertes y transparente de óxido que lo protege de un tal modo cuanto alcanza suficiente. Si se elimina el efecto protector de la capa de óxido puede ocurrir un ataque rápido incluso por el agua.

La estabilidad de formación del Al_2O_3 es negativa y la magnitud total es una gran estabilidad ($\Delta H^0 = -399 \text{ kcal}$). Este óxido es tan estable que el aluminio metálico por calentamiento reduce cualquier óxido metálico a metal (elementaria):



Existen 2 formas de óxidos: la alta y la gamma óxidos. La alta óxido es estable a altas temperaturas e inusualmente susceptible a temperaturas bajas. Es duro y resistente a la hidratación y al ataque por los ácidos débiles que la gamma-óxido absorbe fácilmente agua y se disuelve en los ácidos.

Los respectivos hidróxidos se descomponen en óxidos debido a:



Consecuentemente el Al se determina precipitándolo como hidróxido de aluminio para ello Al^{3+} se convierte y se convierte en forma de óxido de acuerdo con las siguientes reacciones:



Determinación gravimétrica de K_2O , CaO , P_2O_5 , Fe_2O_3 , P_2O_5 ¹
 Determinación indirecta de aluminio * Al_2O_3

Procedimiento

Un crisol de porcelana se pesa a peso constante antes de iniciar las operaciones. Luego de esto, una alícuota de 100 ml de la solución B se toma y se pesa a un peso de 250 ml. Se le agregan 50 ml de una solución - precipitante preparada de la siguiente manera:

10 g de urea

1 ml de H_2SO_4 conc.

5 g de $(NH_4)_2CO_3$

10 ml de H_2O destilada

La solución se calienta a ebullición por un minuto, se retira del calor y se le agregan unas gotas de $(NH_4)_2CO_3$ (1:1) y unas gotas de rojo de metilo para asegurarse de que la solución tenga un pH superior a 5.5 (lo que se comprueba cuando la solución adquiere un color amarillito). Se hierve la solución hasta precipitar y se filtra con papel de cenizas conocidas. El precipitado se lava con una solución caliente de $(NH_4)_2CO_3$ al 2% y posteriormente se lava con y precipitado con una solución al 2% de $(NH_4)_2CO_3$.

Una vez enterada la solución se calienta un crisol que contenga al-capad filtro estirado y luego se calcina en la mufla a $1000^{\circ}C$ por 25 min. El crisol se pesa a un desecador y se deja enfriar antes de pesarlo. El filtrado y los lavados se guardan para la determinación de Mg.

* NOTA: La cantidad probable de P_2O_5 precipitado se considera despreciable para fines prácticos.

RESULTADOS

$\% \text{ H}_2\text{O}_2$ en alícuota = Peso cristal muestra calc. - Peso cristal vacío

$\% \text{ H}_2\text{O}_2$ en muestra = $\frac{\% \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ en alícuota}}{100 \text{ ml. muestra}} \times 250 \text{ ml muestra}$

$\% \text{ H}_2\text{O}_2$ en muestra = $\frac{\% \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ en muestra}}{1.35 \text{ g muestra}} \times 100$

$\% \text{ H}_2\text{O}_2$ en muestra = $\% \text{ H}_2\text{O}_2$ en muestra + $\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ en muestra

MUESTRA #	PESO CRISTAL CON MUESTRA CALC. (g)	PESO CRISTAL VACÍO (g)	$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$\% \text{ H}_2\text{O}_2$
1	26.55	26.42	5.55	26.45
2	26.57	26.43	5.70	23.50
3	26.64	26.49	7.92	25.20

REFERENCIAS

Referencia # 13 pag. 391 - 393

Referencia # 14 pag. 204 - 231

Referencia # 15 pag. 46

Referencia # 16 pag. 327 - 330

a) Determinación de magnesio

Química del magnesio

Es un metal plateado y es el más importante de los alcalinotérminos para sus estructuras. En este sentido precede al aluminio y el hierro son más abundantes que el magnesio. En el agua de mar, el magnesio es superado en cantidad solamente por el cloro y el sodio.

El magnesio se obtiene del agua de mar y de los minerales $MgCO_3$, magnesita $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (cloruro) y Mg (brucita). Es más duro que el aluminio pero es más reactivo químicamente y resista mejor a los ácidos superficiales.

El magnesio presenta dos estados de oxidación (I) y (II) pero solo son estables e importantes los compuestos de Mg (II). El elemento metálico es un poderoso reductor:

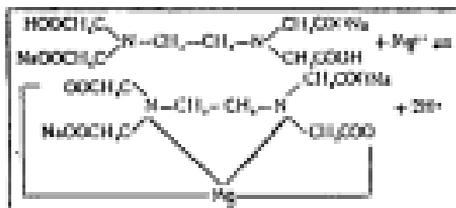


Por adición de una base fuerte sobre una solución acuosa del ión se precipita el correspondiente hidróxido, el cual es poco soluble. La reacción se muestra a continuación:



El magnesio se determina cuantitativamente por varios métodos tales como precipitación como pirrolato de magnesio, colorimétricamente se utiliza amarillo litón y volumétricamente utilizando un agente quelatante tal como el EDTA, lo cual resulta ser una titulación complejométrica.

La sal clásica del EDTA forma con el magnesio una sal soluble de un complejo. El Mg sustituye los átomos de hidrógeno de los carboxílicos y se liga por un enlace de coordinación con los átomos de nitrógeno, de la forma siguiente:



Determinación volumétrica de magnesio con EDTA

Procedimiento

La solución titulada en la determinación de Ca^{2+} , debe ser amarilla - debido al indicador usado y perfectamente transparente. Indicando una se pesación total de Ca^{2+} . Esta solución se vierte a 250 ml. y de ella se toman 100 ml., se añaden 5 ml. de NH_4OH conc. y se titula con EDTA 0.01N usando como indicador azul negro de eriocroma preparado incorporando -- 0.01 g. de indicador en 2 g. de NaCl mediante una molineta sustituida. El viraje será de rojo a azul si la solución titulada era incolora o de rojo a verde amarillado si era amarilla.

RESULTADOS

MUESTRA #	VOL. DE EDTA (ml.)	% Ca	% MgO
1	4.4	2.05	2.50
2	3	1.46	2.43
3	3.5	1.71	2.05

REFERENCIAS

- Referencia # 13 pag. 376 - 377
 Referencia # 14 pag. 257 - 258
 Referencia # 15 pag. 47
 Referencia # 16 pag. 373 - 375
 Referencia # 17 pag. 243

d) Determinación de manganeso

Química del manganeso

Este elemento es relativamente abundante y se presenta en óxidos, sales, principalmente en forma de óxido y carbonato. El manganeso es bastante electropositivo y se disuelve fácilmente en ácidos minerales diluidos. Los estados de oxidación del manganeso son (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) siendo sus estructuras químicas correspondientes las siguientes:

Mn (II), Mn (III) y Mn (IV) = Hexaédrica

Mn (VI) y Mn (VII) = Tetraédrica

La disolución del metal en ácido diluido produce el ión Mn^{2+} de color rosa pálido y que se presenta propiedades reductoras. Cuando se trata soluciones de este ión con un oxidante se forma un precipitado blanco y gelatinoso que se oxida rápidamente en el aire debido a su oxidación.

$$4Mn^{2+} + 8OH^{-} \longrightarrow 4Mn(OH)_2$$

$$4Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 4MnO_2 + 4H_2O$$

No es posible obtener cantidades importantes del ión Mn^{2+} a menos ya que es un oxidante tan fuerte que puede incluso desprender oxígeno del agua; sin embargo, en el estado sólido sí es estable y puede obtenerse a partir del $Mn(OH)_2$ tal como lo muestra la anterior ecuación.

El óxido compuesto estable del Mn (IV) es el MnO_2 , un sólido negro oscuro que en medio ácido es un oxidante fuerte:



El ión Mn (VI) es de color verde brillante y solamente es estable en soluciones básicas.

El ión Mn (VII) se conoce mejor en forma de sales del ión permanganato MnO_4^{1-} . Soluciones acuosas de MnO_4^{1-} pueden oxidar por oxidación de otras del ión Mn^{2+} usando oxidantes poderosos como $KMnO_4$, MnO_2 . Este es precisamente el principio en el que se basa la determinación cuantitativa del elemento en este estado.

Determinación colorimétrica de Manganeso

Procedimiento

La reacción en que se basa la determinación es:



Deben prepararse las siguientes soluciones:

Solución 1.- 10 ml de KIO₄ al 12% diluido a 200 ml con H₂O destilada

Solución 2.- Pesar 137.23 mg de MnSO₄ (50 mg de Mn) secado a 400°C por 2 horas y disolver en un litro de H₂O destilada.

Solución 3.- Mezclar 82.5 ml de H₂PO₄, 27.5 ml de H₂SO₄ y 100 ml de H₂O destilada teniendo cuidado de adicionar los ácidos a es ta última y no al revés.

Una alícuota de 10 ml de la solución 2 se pasa a un matraz aforado de 50 ml. Se agregan 5 ml de solución 3 y 0.2 g. de perclorato de potasio. Se completa el aforo con H₂O destilada y se calienta el matraz en baño María por 30 min. En el caso de que haya Mn en la muestra se habrá formado la cantidad correspondiente de MnO₄²⁻. La solución se enfría y se determina su absorbancia a una longitud de onda de 840 nm. La concentración de manganeso se lee en la gráfica resultante de la curva patrón siguiente:

CURVA DE CALIBRACION

TUBO #	SOL. 1 (ml)	SOL. 2 (ml)	SOL. 3 (ml)	SOL. 4 (ml)	KIO ₄ (g)	H ₂ O (ml)	CONC. Mn (mg/50ml)
1	20	0	--	10	0.2	20	0
2	20	1	--	10	0.2	19	0.05
3	20	2	--	10	0.2	18	0.1
4	20	4	--	10	0.2	16	0.2
M1	--	--	10	0	0.2	35	7
M2	--	--	10	5	0.2	35	7
M3	--	--	10	0	0.2	35	7

RESULTADOS

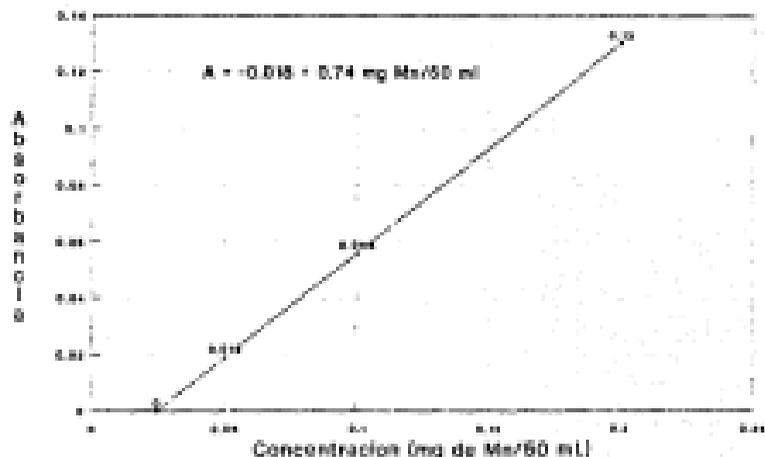
TUBO #	CONC. Mn (mg/50ml)	ABSORBANCIA
1	0	0
2	0.05	0.051
3	0.10	0.047
4	0.20	0.129

La gráfica resultante al realizar una regresión lineal es:

CURVA DE CALIBRACION DE MANGANESO

Determinación colorimétrica

Oxidación a permanganato



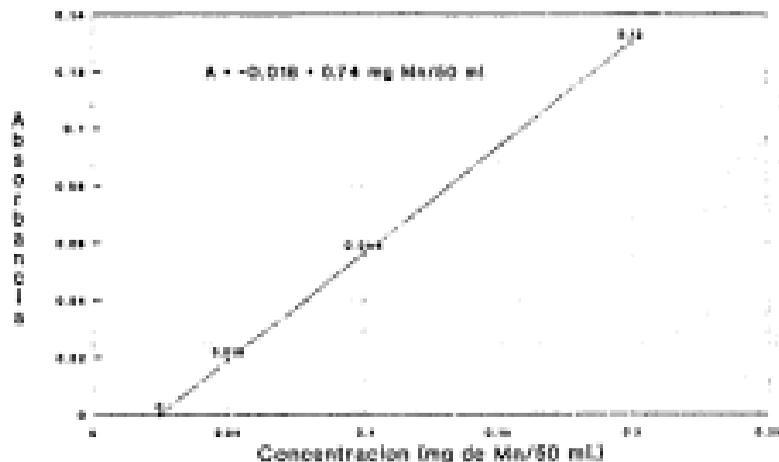
CRGC

Espectrofotómetro Beckman DU - 65

CURVA DE CALIBRACION DE MANGANESO

Determinación colorimétrica

Coloración a permanganato



CRGG

Espectrofotómetro Beckman DU - 65

Desarrollando las abstracciones de las 3 muestras en la tabla anterior se obtiene la respectiva concentración:

MUESTRA	ABSTRACCION	CNC. H ₂ O ₂ (mg/100ml)
1	0.004	0.040
2	0.003	0.030
3	0.001	0.010

mg H₂O₂ en alícuota = Concentración * 10 ml (Alícuota)

mg H₂O₂ en muestra = $\frac{\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ en alícuota}}{10 \text{ ml alícuota}} * 150 \text{ ml (Muestra)}$

g H₂O₂ en muestra = $\frac{\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ en muestra}}{1000 \text{ mg muestra}} * 100$

g H₂O₂ en muestra = $\frac{\text{g H}_2\text{O}_2 * (80 \text{ g H}_2\text{O}_2 / 100 \text{ g H}_2\text{O})}{80 \text{ g H}_2\text{O}}$

MUESTRA	g. H ₂ O ₂
1	0.19
2	0.10
3	0.05

REFERENCIAS

Referencia # 13 pag. 469 - 472

Referencia # 14 pag. 454 - 458

Referencia # 15 pag. 35 - 36

Referencia # 16 pag. 340 - 342

e) Determinación de sodio

Dulzura del sodio

El sodio es un metal blanco los blando que se puede cortar con un cuchillo. Además el sodio metálico reacciona vigorosamente con el agua y con el oxígeno del aire por lo que debe guardarse en una capsula sellada al vacío o sumergido en líquidos inertes como la gasolina.

Tal como todos los metales alcalinos, el sodio es un poderoso reductor y se halla en estado de oxidación conocida en el (II):



El sodio metálico arde en el aire al ser calentado, formando el óxido Na_2O_2 de color amarillento, que reacciona con H_2O para formar el hidróxido de sodio:



En el análisis cualitativo, una de las pruebas más sensibles y se basa en el color amarillo que el ión sodio le imprime a la flama. Las pruebas cuantitativas por vía húmeda son limitadas debido a la falta de posibilidades de oxidación y a que la mayoría de los compuestos de sodio son muy solubles; sin embargo la característica de la coloración a la flama permite realizar un análisis cuantitativo de tipo fotométrico. En este tipo de análisis la muestra es disuelta (usualmente en forma de cloruro o de sulfato) en un ácido como ácido nítrico o clorhidrónico. La energía emitida se hace pasar por un monocromador dispuesto a la línea de emisión característica del sodio: 589 nm.

La intensidad de la radiación emitida es medida e interpolada en una curva de calibración preparada previamente.

Determinación fluorimétrica de sodio

Procedimiento

Preparar las siguientes soluciones

Solución 1 - Sol. acuosa de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ al 5 000.

Solución 2 - Pesar 229.1 mg de Na_2CO_3 , 1320 mg de Na_2O previamente secado a 500°C por una hora + 5 ml de HCl , y diluir a un litro.

Solución 3 - 10 ml de HCl , al 12% en 500 ml de disolución con H_2O desionada.

Solución 4 - Pesar 400 mg de Na_2CO_3 , 1200 mg de Na_2O previamente secado y se disuelve en H_2O destilada agregando a un litro (Esta sol. tendrá una concentración de 0.3 ppm de $\text{Na}_2\text{O}/\text{ml}$)

Preparar la siguiente curva de calibración:

MATRAZ #	SOL. 4 (ml)	Na_2O (mg)	SOL. 3 (ml)	SOL. 1 (ml)	H_2O (ppm)	LECTURA
1	0	0	50	5	0	0
2	5	1	50	5	10	20
3	10	2	50	5	20	40
4	15	3	50	5	30	60
5	20	4	50	5	40	80
6	25	5	50	5	50	100
7	30	6	50	5	60	120
8	35	7	50	5	70	140
9	40	8	50	5	80	160
10	45	9	50	5	90	180
11	50	10	45	5	100	200

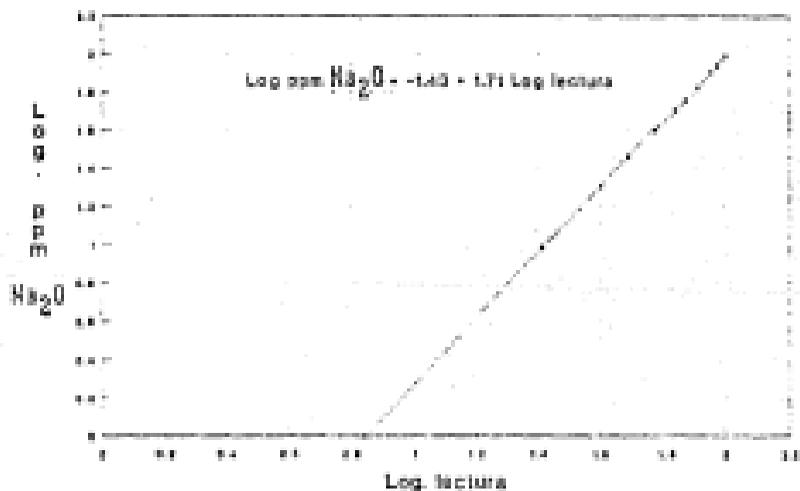
Para determinar la concentración de Na_2O existente en la solución B_2 se toman 10 ml de ésta y se pasan a un matraz aforado de 100 ml. Enseguida se agregan 5 ml de la solución 1 convirtiéndose el matraz con H_2O destilada. El cero del aparato se calibra con H_2O destilada y el 100 con la sol. 2.

Para efectos de interrelación de las lecturas de las muestras en la gráfica resultante se procede a convertir los datos en sus respectivos logaritmos y realizar una regresión lineal sobre éstos, obteniéndose una recta con ecuación:

$$\text{Log ppm } \text{Na}_2\text{O} = -1.41 + 1.10 \text{ Log lectura}$$

La gráfica se muestra anexada:

CURVA DE CALIBRACION DE SODIO
Determinación flameométrica



CRG/G

Flamototometro Corning 400

Interpolando las lecturas de las muestras en la anterior gráfica se obtiene la siguiente tabla de resultados:

RESULTADOS

MUESTRA	LECTURA	LOG LECTURA	LOG PPM Na_2O	PPM Na_2O
1	14	1.140	0.520	3.30
2	12	0.114	0.425	2.66
3	10	1.000	0.329	1.90

$$\text{ppm } \text{Na}_2\text{O} \text{ en matras} = \text{ppm } \text{Na}_2\text{O} \times 100 \text{ ml}$$

$$\text{mg } \text{Na}_2\text{O} \text{ en muestra} = \frac{\text{ppm } \text{Na}_2\text{O} \text{ en matras} \times 250 \text{ ml muestra}}{1000 \text{ ml}} = 10 \text{ ml alícuota}$$

$$\% \text{ Na}_2\text{O} \text{ en muestra} = \frac{\text{mg } \text{Na}_2\text{O} \text{ en muestra}}{1250 \text{ mg muestra}} \times 100$$

MUESTRA	PPM Na_2O	% Na_2O
1	3.30	0.616
2	2.66	0.598
3	1.90	0.282

REFERENCIAS

Referencia # 11 pag. 260 - 261

Referencia # 15 pag. 18 - 20

Referencia # 16 pag. 326 - 328

2) Determinación de potasio

Química del potasio

El potasio es un metal plateado con un tinte azul, un poco menos abundante que el sodio. Es un poderoso agente reductor:



Al igual que el sodio, el potasio arde en el aire formando una mezcla de óxido y peróxido. Una buena prueba cualitativa para el potasio es la reacción a la llama. En esta prueba el potasio presenta en la muestra la impureza a la llama una coloración violeta característica y si se cubre con un filamento puede lograrse incluso que la determinación sea cuantitativa.

También existen compuestos de potasio poco solubles cuya precipitación puede usarse cualitativa o cuantitativamente tales como el cloroplatinato de potasio de color amarillo característico:



Cuantitativamente el potasio se determina por fotometría de llama. En este tipo de análisis una disolución acuosa del ión se atomiza en la llama del filamento y la intensidad de la emisión se mide cuando pasa por un espectrofotómetro con un monocromador ajustado a la longitud de emisión característica del elemento en cuestión: 766 nm.

Determinación flameométrica de potasio

Presentación

Lo primero que debe hacerse es preparar las siguientes soluciones:

Solución 1.- 20 ml. de KClO_4 al 2% y diluir a 500 ml. con H_2O destilada.

Solución 2.- Pesar 276 mg. de K_2SO_4 , 1200 mg. de K_2O previamente secado y disolver en 1 litro de H_2O destilada.

Solución 3.- 20 ml. de KClO_4 al 2% en 500 ml. de disolución con K_2O des-tilada.

Solución 4.- Pesar 185 mg. de K_2SO_4 , 1100 mg. de K_2O previamente secado y añadir con H_2O a un litro luego de adicionar 5 ml. de --- KClO_4 .

Preparar la siguiente curva de calibración:

MATRAJ #	K_2O , g (ml)	K_2O mg/ml	K_2O , g (ml)	K_2O (ppm)	LECTURA
1	0	0	100	0	0
2	5	1	95	10	25
3	10	2	90	20	34
4	15	3	85	30	44
5	20	4	80	40	53
6	25	5	75	50	65
7	30	6	70	60	76
8	35	7	65	70	88
9	40	8	60	80	100
10	45	9	55	90	115
11	50	10	50	100	130

Para determinar la concentración de K_2O existente en la sal, B se to man 10 ml. de ésta y se pasan a un matraz añadiendo a 100 ml. con H_2O des-tilada. El cero del aparato se ajusta con una sal. conocida de KClO_4 al 2% al 0.85 μV y se dice con la sal. B.

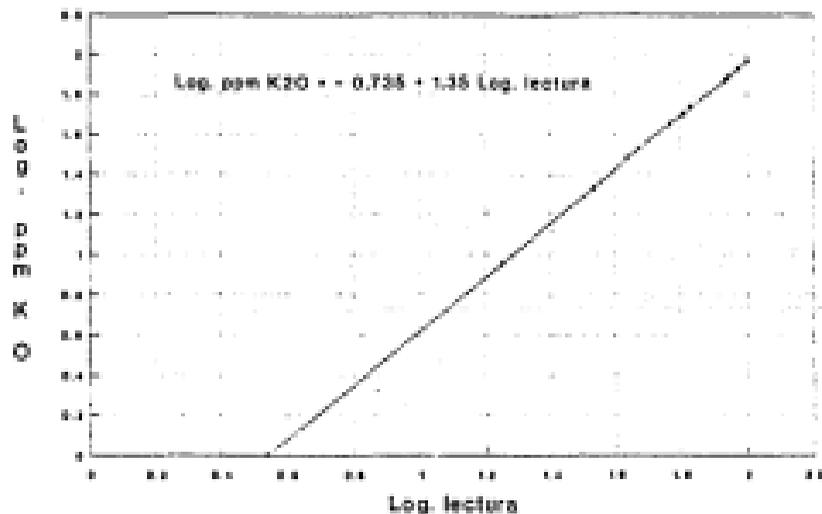
Para efectos de interpolación de las lecturas de las muestras en la gráfica resultante se procede a convertir los datos en sus respectivos - logaritmos y realizar una regresión lineal sobre éstos, obteniéndose una recta con ecuación

$$\text{Log con } \text{K}_2\text{O} = - 0.705 - 1.25 \text{ Log Lectura}$$

La gráfica se muestra anexoada:

CURVA DE CALIBRACION DE POTASIO

Determinación flameométrica



CRGG

Flamofotometro Corning 400

Interpolando estas lecturas en la gráfica se obtiene la siguiente tabla de resultados:

RESULTADOS

MUESTRA	LECTURA	LOG LECTURA	LOG PPM K_2O	PPM K_2O
1	7	0.845	0.406	2.55
2	7	0.845	0.406	2.55
3	7.5	0.875	0.446	2.75

ppm K_2O en muestra = ppm K_2O * 100 ml.

ppm K_2O en muestra = $\frac{\text{ppm } K_2O \text{ en muestra} \times 200 \text{ ml muestra}}{1000 \text{ ml}} = \frac{\text{ppm } K_2O \text{ en muestra}}{5}$

% K_2O en muestra = $\frac{\text{ppm } K_2O \text{ en muestra}}{1000 \text{ ppm muestra}} \times 100$

MUESTRA	PPM K_2O	% K_2O
1	2.55	0.255
2	2.55	0.255
3	2.75	0.275

Para comprobar el contenido de litio en las muestras se procedió a realizar una prueba cualitativa consistente en leer cada una de las 3 -- muestras utilizadas para determinar potasio cuando clare un filtro para litio. Debido a que no se detectó la existencia de este elemento la técnica de análisis para el mismo no se efectuó.

REFERENCIAS

Referencia # 11 pag. 265 - 261

Referencia # 15 pag. 30 - 32-

Referencia # 16 pag. 326 - 375

Referencia # 18 pag. 29 - 32

g) Determinación de óxido
Química del óxido

La química del óxido es complicada. Los estados de oxidación -- son (I-III) como en la familia FeO , (I-III) como en el difluoruro de hidrógeno; (II) como en el bicarbonato de sodio Na_2CO_3 , (III) como en el trióxido bismuto Bi_2O_3 , (IV) como en el tetraóxido de níquel Ni_2O_4 , y (VI) como en el pentóxido de vanadio. (Los nombres trióxido y pentóxido se propusieron antes de que se conocieran las fórmulas correctas y la notación ha hecho que estos nombres persistan).

La mayoría de los sulfatos con excepción de los de Na, K y amonio son insolubles en agua, tal como puede verse en la tabla:

MgSO_4/MgO	$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-3}$
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-21}$
$\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$	$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-31}$
BaSO_4	$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$

Cantidades elevadas de óxido se determinan gravimétricamente -- por precipitación como óxido de magnesio MgO/MgO , y posterior calcinación a óxido de vanadio V_2O_5 .

Cantidades pequeñas se determinan colorimétricamente por reducción de heteropolímeros. Los polímeros se forman por combinación de moléculas de anhídridos ácidos como PO_2 . La molécula proporciona el eje central para la formación del complejo. Si todas las moléculas -- son iguales el compuesto recibe el nombre de homopolímero, pero si -- contiene anhídridos de diferentes metales se denomina heteropolímero.

Una de las técnicas más sensibles para determinar cualitativa-- mente el ión óxido en soluciones acuosas es el llamado método del azul de molibdeno. Este método consiste en tratar una solución ácida del ión, con molibdeno de amonio para formar el ácido fosfomolibdato.

El ácido mencionado es un heteropolímero que como tal es más difícil de reducir que el propio ácido molibdato. El agente reductor es -- este caso es el sulfato de hidracina. El complejo obtenido es el azul de molibdeno, polímero colorido consistente en una mezcla de Mo(V) y Mo(VI) pero cuya composición hasta estos momentos se ha sido muy difícil. La cantidad de óxido se determina por interacción de su absorbancia en una gráfica correspondiente a una curva de calibración.

Determinación colorimétrica de níquel

Procedimiento

Preparar las siguientes soluciones:

Solución 1.- Sol. acuosa de sulfato de hidratos al 0.100

Solución 2.- Sol. ácida de sulfato de amonio. Disolver 5 g de la sal en 250 ml de H_2SO_4 , 10 M (70 ml de H_2SO_4 dens. 1.84 + 100 ml de H_2O destilada y conservar en vasos de plástico).

De la sol. 2 se toman 5 ml y se pasan a un matraz aferado de 100 ml. Agregar sucesivamente 40 ml de H_2O destilada, 5 ml de la sol. 1 y 2 ml de la sol. 3 completando el agua con agua destilada.

Se marcha el contenido del matraz y se sumerge en baño María con agitación, de tal forma que quede sumergido totalmente en el agua por 15 min. Se enfría al agua del agua y se lee se absorbancia utilizando un colorímetro provisto de un filtro con transmitancia máxima a 680 nm.

Construir una curva de calibración con las siguientes soluciones:

Solución 3 - 10 ml de $NiSO_4$ al 3% + 200 ml de H_2O destilada.

Solución 4 - Pesar 0.200 g de $Ni_2P_2O_7$, (200 mg de Ni_2O_3 siendo preciso) se a 120 C por una hora y se disuelve en HCl , aforando con agua a un litro).

Solución 5.- Medir 20 ml de la sol. 4 05 mg de P_2O_5 y aforar a 200 ml con H_2O destilada.

MATRIZ N	SOL. 2 (ml)	P_2O_5 (mg)	SOL. 3 (ml)	SOL. 1 (ml)	SOL. 2 (ml)	P_2O_5 (mg)	***
1	5	0	5	2	50	0	***
2	10	0.1	5	2	50	1	***
3	20	0.2	5	2	50	2	***
4	30	0.3	5	2	50	3	***
5	40	0.4	5	2	50	4	***
6	50	0.5	5	2	50	5	***

*** Colocar en baño María por 15 min y entrar.

Regulación

HATASZ n	CONCENTRACION $1000 \frac{P_1}{P_0}$	ABSORBANCIA
1	0	0
2	1	0,180
3	2	0,265

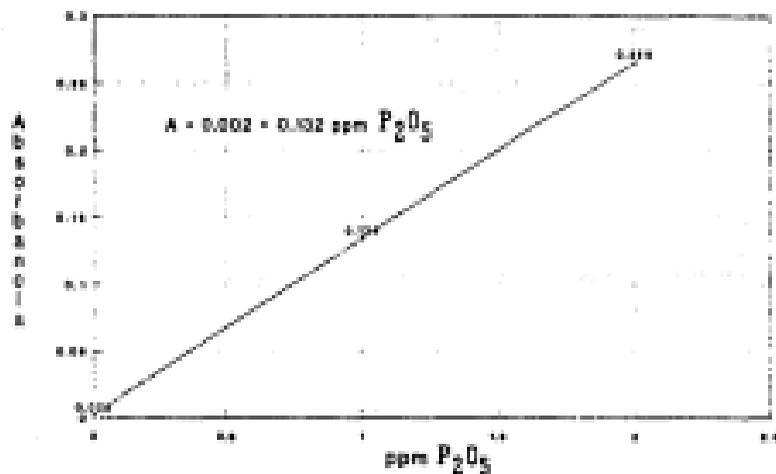
Realizando una regresión lineal sobre los datos anteriores se obtiene una recta con ecuación:

$$A = - 0,002 + 0,133 \text{ con } P_0 P_1$$

La gráfica correspondiente se muestra a continuación:

CURVA DE CALIBRACION DE FOSFORO

Determinación colorimétrica
Método del complejo heteropolar



CRGG

Espectrofotometro Beckman DU - 65

Interpolando en ésta gráfica las absorbencias de las tres muestras se obtienen los siguientes resultados:

MUESTRA	ABSORBANCIA	CONCENTRACION (con P_1P_2)
1	0.018	0.116
2	0.014	0.086
3	0.016	0.101

$$\text{mg } P_1P_2 \text{ en muestra} = \frac{\text{con } P_1P_2 \text{ (Gráfica)}}{\text{1000 ml}} \times 100$$

$$\text{mg } P_1P_2 \text{ en muestra} = \frac{\text{mg } P_1P_2 \text{ en muestra} \times 250 \text{ ml muestra}}{8 \text{ ml muestra}}$$

$$\% P_1P_2 \text{ en muestra} = \frac{\text{mg } P_1P_2 \text{ en muestra}}{1250 \text{ mg muestra}} \times 100$$

MUESTRA	% P_1P_2
1	0.048
2	0.034
3	0.040

REFERENCIAS

Referencia # 16 pag. 449 - 451 y 453 - 458

Referencia # 18 pag. 848

Referencia # 20 pag. 132 - 133

Referencia # 21 pag. 171

b) Determinación de cloruro

Química del cloruro

Este ión es un reductor muy débil.



La oxidación a cloro sólo se logra mediante oxidantes tan fuertes como F_2 , MnO_4^{2-} , NH_4^{2+} , $\text{K}_2\text{O}_8^{2-}$. El ión cloruro se detecta (previa eliminación de interferencias como Br^- , I^- , SO_4^{2-} , y S^{2-}) por la reacción con el ión plata para formar un precipitado de AgCl soluble en NH_4OH de acuerdo con las siguientes reacciones:



El ión diamina plata formado precipita AgCl al ser tratado con HNO_3 de la siguiente manera:



Con excepción de los siguientes cloruros, éstos son solubles en agua y se disuelven más en exceso de cloruro por la formación de iones complejos: PbCl_2 , CuCl , Hg_2Cl_2 , BiCl_3

Los cloruros se determinan cuantitativamente por titulación con solución valorada de AgNO_3 utilizando como indicador K_2CrO_4 , con el cual la plata en exceso forma un compuesto colorido e insoluble indicando el final de la reacción.

Determinación volumétrica de cianuro

Procedimiento

Este método conocido como método de Mohr consiste en precipitar uno de los cianuros de una muestra líquida en forma de cianuro de plata y utilizando como indicador una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, al fin de acuerdo con las siguientes reacciones:



La solución de 10 ml. de la sol. S se filtra y se coloca en un matraz volumétrico de 250 ml. Se añaden 10 ml. de H_2O destilada y 3 gotas de indicador. El pH de la solución debe ajustarse a un valor entre 7 y 8 pues a valores más bajos el cromato se transforme en dicromato con el que la plata forma un precipitado más soluble mientras que a valores superiores la plata precipita en forma de hidruro.

Resultados

Antes de proceder con el método de análisis mencionado se realizó una prueba cualitativa con el fin de determinar la existencia de ión cianuro en las muestras. En ninguna de las 3 muestras se observó la formación de un precipitado o turbidez en la solución, por lo que se infiere que no hay cianuros presentes en ellas y por tanto el procedimiento descrito no se llevó a cabo.

REFERENCIAS

Referencia 16 pag. 483 - 492

Intensa purificación de muestra

a) Determinación de carbonato

Química del carbonato

El ión carbonato en solución suena en insolera y muy poco soluble ya que sólo existe en solución a un pH mayor de 9. Esto se debe a que en la solución se acidifica ocurre la siguiente reacción:



El ácido carbónico es un ácido débilmente ionizable. La solubilidad del CO_2 en H_2O es de 1.5 g/l a 20 °C y 1 atm., así con la solución será 0.034 M. La mayoría de los carbonatos son insolubles en H_2O acuosa, para los carbonatos solubles la disolución va acompañada de una hidrólisis. La solución resultante será alcalina:



y por tanto, la precipitación mediante disoluciones de carbonatos solubles M_2CO_3 por iones de metales de transición puede combinarse con hidróxido. Con excepción de los carbonatos de metales alcalinos, los carbonatos se descomponen por la acción del calor:



Los carbonatos y los bicarbonatos se identifican cualitativamente por descomposición ácida. El CO_2 desprendido se borbuja en agua de cal Ca(OH)_2 , formándose un precipitado de carbonato insoluble:



Una manera de determinar la cantidad de carbonato presente en la muestra consiste en adicionarle un exceso de ácido y posteriormente titular el exceso. La diferencia de ácido será la cantidad de éste que reaccionó con el carbonato. Por una relación estequiométrica entonces se puede conocer cuanto carbonato existía. Esto es, el principio en el cual se basa esta análisis.

Determinación volumétrica de carbonatos

Procedimiento

Se pesan 2 g de muestra pesándose a un matraz erlenmeyer de 250 ml - agregándole con pipeta volumétrica 100 ml de una solución de HCl 0.1 N - y agitando para mojar todas las partículas de la muestra. Se deja reposar en frío durante la noche y a la mañana siguiente se titula con una solución de NaOH 0.1 N usando como indicador azul de bromotimol al 1% en H_2O destilado. La solución debe filtrarse antes de ser titulada.

$$S. de CO_3^{2-} = \frac{(V - v) N \cdot 50}{g \text{ de muestra}}$$

donde: V = volumen en ml de NaOH necesario para titular el HCl sobrante
 v = volumen en ml de NaOH necesario para titular la muestra
 N = normalidad de la solución de NaOH

RESULTADOS

V = 45.4 ml

N = 0.2N NaOH

g muestra = 2

MUESTRA	V	S. CO ₃ ²⁻
1	41.1	1.67
2	41.8	1.71
3	39.4	2.34

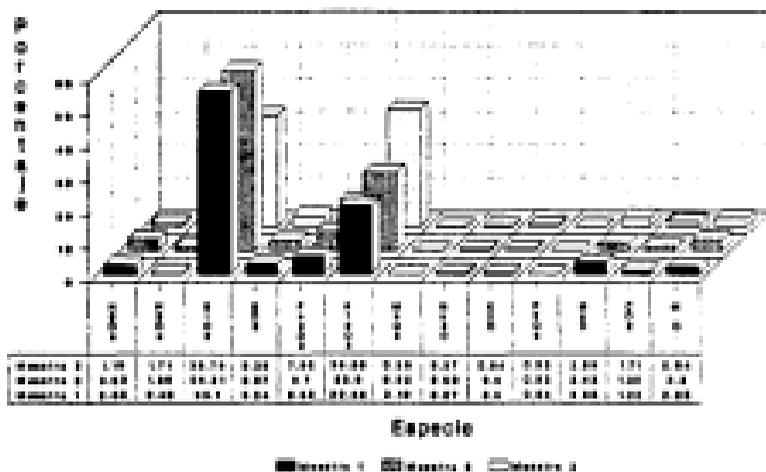
REFERENCIAS

Referencia # 16 pag. 57

Referencia # 16 pag. 444 - 445

GRAFICA DE LOS RESULTADOS FINALES DEL ANALISIS DE LA ARCILLA

porcentaje de composición



CRGO

TABLA GLOBAL DE RESULTADOS

METODO DE ANALISIS	RESULTADO ESPERADO	RESULTADO OBTENIDO
ANALISIS	DESCRIPCION	DESCRIPCION
Contracción en la muestra	contracción elevada en las 3 series por ser muestras más ligeras	Las 3 muestras se han contraído en el orden por la muestra # 3 en primer lugar, # 2 en la más reciente
color al quemado	descolorido	Las 3 muestras se han quemado siendo la más colorada la # 1, en primer lugar, # 2 en la más reciente, # 3 en la última, con un color amarillo. Presencia de cenizas en cada una de ellas de Fe
porosidad	Baja porosidad de las muestras debido a su gran compactación	La porosidad de las muestras es baja
temperatura	alta temperatura de las muestras por ser muestras pequeñas. La muestra # 2 debe tener más de esta temperatura	de las muestras # 1 y # 2 hay una elevada temperatura de calentamiento
observación al microscopio óptico	estructuras de SiO_2 y átomos de hierro abundantes	Las 3 muestras son muy similares en composición. Presencia de los óxidos de SiO_2 y óxido de hierro
espectroscopia de infrarrojo	el espectro debe ser parecido a alguno de la tabla de las muestras de las muestras de SiO_2 y Fe_2O_3	Las 3 muestras están compuestas por óxidos de SiO_2 y Fe_2O_3 en una proporción de 1:1. Aparecen picos por SiO_2 y Fe_2O_3
difracción de rayos X	de muestras de las características estructurales y químicas de acuerdo con la estructura	estructuras de las muestras de SiO_2 y Fe_2O_3 en una proporción de 1:1
% de materia orgánica por análisis	pequeña cantidad de materia orgánica en las muestras de SiO_2 y Fe_2O_3 por composición de materia orgánica, como el hierro y el níquel	Las muestras tienen un contenido de materia orgánica en el 1%
determinación de pH	el pH de las muestras debe ser entre 6 y 7	el pH de las muestras es de 6.5 en promedio en agua de destilada

METODO DE ANALISIS	RESULTADO ESPERADO	RESULTADO ENCONTRADO
Resacas adherente	no deberá escapar del K 2 para este es el porcentaje de materia orgánica por calcinación	la cantidad de K_2O en muestra 1 40.00 ± 0.10 en las 3 y 2
H_2O de combinación	no deberá escapar de la diferencia entre el 2 de materia por agua por calcinación y la humedad adherente	en las 3 veces estar valor en relación al H_2O total adherente
determinación de SiO_2	el porcentaje de SiO_2 deberá ser alto por las muestras # 1 y # 2 por su naturaleza totalmente volcánica	las muestras # 1 y # 2 poseen un porcentaje de SiO_2 aproximado de 65 %
determinación de $(SO_4)^{2-}$ como SO_3	desconocido	las 3 muestras poseen un porcentaje similar de SO_3 que debe ser 3 %
determinación de Fe como Fe_2O_3	la muestra # 2 deberá tener mayor porcentaje de hierro en sus al calcularse su muestra	la muestra # 2 tiene aproximadamente un 2 % más de Fe_2O_3
determinación de Al como Al_2O_3	ya que la muestra # 2 tiene un porcentaje menor de SiO_2 que las otras 2 muestras, espera que tenga una mayor cantidad de alúmina	la muestra # 2 tiene aproximadamente un 10% más de Al_2O_3
determinación de Mg como MgO	de acuerdo a la difracción de rayos X debe haber magnesio en las 3 muestras	las 3 muestras tienen un porcentaje de MgO muy similar al alrededor de 3 %
determinación de Mn como MnO_2	desconocido	el porcentaje de MnO_2 en las 3 muestras es muy bajo
determinación de Na como Na_2O	de acuerdo con la espectroscopia y a la difracción de rayos X debe haber sodio	las 3 muestras tienen un porcentaje de Na_2O muy bajo
determinación de K como K_2O	de acuerdo con la espectroscopia y con la difracción de rayos X debe haber potasio	las 3 muestras tienen un porcentaje de K_2O muy bajo
determinación de P como P_2O_5	desconocido	las 3 muestras tienen un porcentaje de P_2O_5 muy bajo
determinación de Cl ⁻	desconocido	no hay un rastro de las 3 muestras
determinación de $(CO_3)^{2-}$ como CO_2	desconocido	las 3 muestras tienen un porcentaje de CO_2 similar al alrededor de 1 %

CAPÍTULO V ANÁLISIS DE RESULTADOS

Análisis físico

La plasticidad se ve desde el punto de vista refractario. La propiedad más importante de las arcillas y es por ella que se designa "plasticidad" - se conoce término. De acuerdo con los resultados obtenidos se debe pensar que cualquiera de las tres muestras puede utilizarse para fabricar - pastas cerámicas tanto que el porcentaje de agua que requieren para alcanzar la máxima plasticidad resulta aceptable, sin embargo, es necesario hacer notar que la muestra # 2 es de las tres, la más plástica, lo que la hace más fácilmente manejable.

En cuanto a la contracción sufrida por las muestras al secarse se puede afirmar que se encuentra dentro del intervalo normal.

Tal como era de esperarse la muestra # 2 por ser la más plástica se contrae en mayor proporción.

En cuanto al punto correspondiente al color al quemado se observa -- que las tres muestras deben contener una cantidad apreciable de óxido de hierro debido a que presentan coloraciones café oscuras. La importancia - remarcar de las muestras # 1 y # 2 se vitrificaría parcialmente debido muy probablemente a que contienen un elevado porcentaje de sílice reactiva y/o a que contienen sílice libre, es decir sílice que no es de tipo reaccionar. Este hecho resulta ser importante pues las arcillas fabricadas con estos tipos de arcilla y calcinadas a temperaturas adecuadas requieren sólo de una muy pequeña cantidad de vidrio con el fin de hacerlas más densas. A pesar de esto, la prueba de porosidad realizada con las piezas vitrificadas mencionadas, indica que la vitrificación no es total. Lo que se infiere del hecho de que absorben agua. En otras palabras las piezas siguen siendo porosas y por tanto no pueden considerarse químicamente inertes. Si tomamos en cuenta que un vidrio es una capa fina de vidrio que se aplica sobre la superficie de una pieza cerámica para hacerla más impermeable al agua y a la vista y más fuerte químicamente hablando, entonces debe considerarse al uso al que se tiene destinada la pieza para vitrificarla. Es decir que si se usa en ornamental, lo mejor es la vitrificación solamente superficial al calcinarla a 1050°C, pero si se usa en decoración, -

es conveniente aplicarla en vidriado.

Análisis físico-químico

El puntado de las tres muestras de lugar A que se tiene que las ar-
tículas manufacturadas con las muestras # 1 y # 2 tienen una aceptable
calidad, ya que en estas dos cases se obtiene un alto porcentaje de ar-
cilla que pasa por la malla # 325, es decir, que las mismas tienen una
considerable cantidad de grano finopreciado en la industria. Luego de
observar estas fracciones detenidamente al microscopio óptico se infiere
que la composición de las 3 muestras es muy similar predominando los
arcillosos transparentes de cuarzo.

De acuerdo con el análisis por espectroscopía de infrarrojo se deter-
mina que la similitud antes mencionada es correcta y que las 3 muestras
se encuentran compuestas por una mezcla de minerales como calcita, al-
bita y sílice; además, la forma del espectro indica que se trata de arcil-
las finas.

El análisis por difracción de rayos X corrobora el resultado del aná-
lisis por espectroscopía; la parte arcillosa de las muestras está compo-
nida por Si, Al, Fe, Na, K, Mg y P.

Con respecto al porcentaje de materia perdida por calcinación, puede
decirse que en las 3 cases es normal, fluctuando entre el 10% y el 13%;
si se toma en cuenta que de este porcentaje, entre el 1.5% y el 3.5% co-
rresponde al agua total que las muestras contienen, se puede pensar que
éstas contienen además algunos sulfatos y carbonatos así como materia or-
gánica.

Tal y como se puede observar este tipo de determinaciones cualitati-
vas sirven de guía para tener una idea de la composición química de las
muestras. Esto permite realizar un análisis químico cuantitativo dirigido
de principalmente hacia la determinación de especies esperadas como:
sílice, alúmina, óxidos de hierro, sodio, etc. lo que reduce en un abor-
ro de tiempo y de reactivos.

Análisis Químico

Este análisis ha sido reportado en base a ácidos tal y como se encuentra reportado todo análisis de este tipo en la literatura.

De la forma que se esperaba, el contenido de sílice en las muestras # 1 y # 2 resulta ser muy alta, lo que le confiere todas las propiedades ya mencionadas, en contraste, la muestra # 3 presenta un contenido de sílice apenas regular para un contenido de alúmina muy superior al de las otras dos muestras.

El color rojo más acentuado en la muestra # 3 se debe a que su contenido de óxido de hierro es el más grande de las tres muestras.

Con respecto a los ácidos resistentes cabe decir que con excepción del ácido de manganeso los resultados eran los esperados ya que las proporciones obtenidas de éstos son las que generalmente se presentan en las arcillas de este tipo.

La presencia de agua en la arcilla desarrolla propiedades físicas especiales en la pasta cerámica y estas propiedades son directamente proporcionales al contenido del agua:

- a) Sílice - Proporciona características afines a la pasta cocida.
 - Aumenta la refractariedad de la pasta.
- b) Alúmina - Aumenta la resistencia mecánica de la pasta y su refractariedad.
- c) Óxido de hierro - Proporciona un color más oscuro a la pasta.
- d) Óxido de magnesio - Aumenta la resistencia mecánica de la pasta, y reduce su plasticidad.
- e) Óxido de sodio y potasio - Abajan el punto de fusión de la pasta.
- f) Óxido de fósforo - Disminuye la refractariedad de la pasta.

El análisis químico cuantitativo presentado en este trabajo puede considerarse como muy satisfactorio debido a que aproximadamente sólo el 5% de la muestra prima se se determinó pero que sin embargo, tiene un error experimental.

CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES

El presente trabajo en términos generales ha cumplido con el objetivo para el cual fue diseñado.

Cualquier persona interesada en el estudio de la cerámica de la región de El Eje del Estado de México puede recurrir a este documento con el fin de obtener resultados analíticos muy confiables acerca de la composición mineralógica de las arcillas del lugar.

El método analítico aquí presentado posee características muy importantes para el investigador ya que resulta ser confiable, exacto y sencillo.

Se dice que el método es confiable basándose en el hecho de que permite obtener resultados por análisis instrumental que concuerdan con los obtenidos por análisis químico elemental determinándose aproximadamente el 90% de la constitución de la materia prima.

El método es exacto ya que cada análisis se hizo por duplicado independientemente a obtener resultados iguales. Esto también avala de alguna manera la afirmación acerca de la confiabilidad mencionada.

El método es también sumamente sencillo ya que el desarrollo de las técnicas empleadas implica poco tiempo y el uso de reactivo e instrumentos comunes en un laboratorio cerámico bien equipado.

Es importante remarcar que con el fin de llegar a resultados confiables se recomienda a la persona que siga este procedimiento, que lo haga estrictamente en el orden indicado, lo que redundará en un ahorro significativo de tiempo.

De este estudio se ha llegado a la conclusión de que las arcillas de la región de El Eje del Est. de Mex. poseen una alta calidad y que con ellas los artesanos pueden fabricar piezas cerámicas muy bellas y sobre todo muy resistentes.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS

- 1.- García Pasón J. La Cerámica del Valle de Toluca. Revista Mexicana de Estudios Antropológicos. Tomo V. México (1961)
- 2.- Legarreta A. J. Suelos del Norte del Estado de México. Gobiernos -- del Estado. México (1976)
- 3.- Huxtel D. Química estructural inorgánica. Reverte. Barcelona 1953
- 4.- Salinas M. Las Fundamentos Físicas y Químicas de la Cerámica. Reverte. Barcelona (1955)
- 5.- Singer J. Tecnología de la Cerámica Industrial. Tomo II. Cerámica Industrial. 1980. España (1971)
- 6.- Ruizcruces Marcos M. Prácticas de Química de los Materiales Cerámicos. Pan. Química U.N.A.M. México (1987)
- 7.- Nakamoto K. Infrared Absorption Spectroscopy. Holden Day Inc. --- (1977)
- 8.- Davies M. Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier-Publishing Co. (1963)
- 9.- Rosnick R. Fundamentos de Física. Cia. Editorial Continental S.A. de C.V. México (1964)
- 10.- Peruch R. L. Métodos Modernos de Análisis Químico. Limusa. México (1982)
- 11.- Ayres G.H. Análisis Químico Cuantitativo. Harper and Row Publishers Inc
- 12.- Brooks D.F. Análisis Químico Cuantitativo. Parrís. México (1962)
- 13.- Mahas B. Química Cuantitativa. Fondo Educativo Interamericano no. México (1977)
- 14.- Corson F.A. Química Inorgánica México. Limusa. México (1984)
- 15.- Borjesson Pérez A. Métodos de Análisis Químico de Rocas y Materiales Similares. Instituto de Geología U.N.A.M. México (1977)
- 16.- Merdman J. Análisis Cuantitativo y Química Inorgánica. C.E.C.S.A. México (1968)
- 17.- Skoog D. V. Análisis Cuantitativo. Har Harco U.S.S. (1976)
- 18.- Luna R.R. Fundamentos de Química Analítica. Vol. II. Limusa. México (1982)

- 19.- Peters D.B. Chemical Separations and Measurements. Theory and Practice of Analytical Chemistry. Saunders Golden Sunburst Series. (1974)
- 20.- Sandell C.B. Colorimetric Determination of Trace of Metals. Interscience Pub. New York (1959)
- 21.- Trendelenburg W.D. Zur Konstitution des Palladiumklaus. Helveticus Chimica Acta. Vol. 818 (1946)