

00523
38 1 ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"SEPARACION DE Cr^{+3} Y Al^{+3} POR
INTERCAMBIO IONICO"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
SERGIO MIGUEL LOCAMPO ALAFFITA



MEXICO, D.F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz
Vocal: Prof. José Luz González Chávez
Secretario: Prof. Rosa Elva Rivera Santillán
1er. Suplente: Prof. Baldomero Gómez Reyes
2°. Suplente: Prof. Luis Gerardo Martínez Jardines

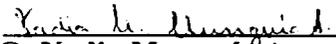
Sitio donde se desarrolló el tema:

**Facultad de Química (División de Estudios de Posgrado, Laboratorio 104),
Universidad Nacional Autónoma de México.**

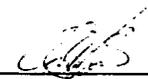
Asesor:


Dr. José Luz González Chávez

Supervisor técnico:


Q. Nadia Munguía Acevedo

Sustentante:


Sergio Miguel Ocampo Alaffita

B

AGRADECIMIENTOS

Al programa de apoyo a la titulación "Probetel".

Al Dr. José Luz González Chávez, por haber depositado en mí su confianza, su valioso tiempo y todo el apoyo para el desarrollo de esta tesis.

A la Q. Nadia Munguía Acevedo, por su apoyo durante la parte experimental.

A todos los miembros del jurado evaluador, por su tiempo y sugerencias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

DEDICATORIA

A esa fuerza maravillosa, que me mantiene vivo a mí y a todo a mi alrededor.

A mis Padres, porque sin ustedes, nada en mí sería como es.

A mi hermana, por su valor y por hacerme sentir importante, único y especial para ella.

A mi familia, a todos ustedes porque creyeron en mí y me han brindado su apoyo incondicional en todo momento.

A mis maestros, a todos aquellos que me han hecho capaz de seguir adelante, que han visto en mí a un ser humano antes que nada, después a un alumno y por último su trabajo.

A todos los que me han acompañado, que han creído en mí tanto dentro, como fuera del salón de clases.

C

CONTENIDO

1. RESUMEN	4
<i>ÍNDICE DE TABLAS</i>	6
2. INTRODUCCIÓN	7
3. GENERALIDADES	11
3.1 CROMO [NORDMANN]	11
3.2 ALUMINIO [NORDMANN]	15
3.3 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	19
3.4 INTERCAMBIO IÓNICO	22
3.5 LEY DE BEER [SKOOG, HOLLER & WEST]	23
3.6 ESPECTROSCOPIA VISIBLE.....	26
3.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	27
4. PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 REACTIVOS E INSTRUMENTOS.....	30
4.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS	31
4.2.1 <i>Espectroscopía visible</i>	31

4.2.2 <i>Espectroscopía de absorción atómica</i>	33
4.3 SELECCIÓN DE LAS RESINAS	35
4.3.1 <i>Capacidad de intercambio y características</i>	35
4.4 FIJACIÓN DE METALES	37
4.4.1 <i>Fijación de cromo</i>	37
4.4.1.1 <i>Fijación de cromo en función del tiempo</i>	38
4.4.1.2 <i>Variación estequiométrica para cromo</i>	38
4.4.1.3 <i>Influencia del pH inicial en la fijación de cromo</i>	39
4.4.2 <i>Fijación de aluminio</i>	39
4.4.2.1 <i>Fijación de aluminio en función del tiempo</i>	40
4.4.2.2 <i>Variación estequiométrica para aluminio</i>	40
4.4.2.3 <i>Influencia del pH inicial en la fijación de aluminio</i>	41
4.4.3 <i>Fijación de la mezcla</i>	41
4.5 BÚSQUEDA DE LAS CONDICIONES PARA LOGRAR LA SEPARACIÓN.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS	49
5.1.1 <i>Espectroscopía visible</i>	49
5.1.2 <i>Espectroscopía de absorción atómica</i>	52
5.2 SELECCIÓN DE LAS RESINAS	53
5.2.1 <i>Capacidad de intercambio de la resina Dowex 50W-X8</i>	53

<i>5.2.2 Capacidad de intercambio de las resinas Amberlita IR-120 y Permutita Q</i>	54
5.3 FIJACIÓN DE METALES	54
<i>5.3.1 Fijación de cromo</i>	54
5.3.1.1 Fijación de cromo en función del tiempo	55
5.3.1.2 Variación estequiométrica para cromo	56
5.3.1.3 Influencia del pH inicial en la fijación de cromo	58
<i>5.3.2 Fijación de aluminio</i>	59
5.3.2.1 Fijación de aluminio en función del tiempo	60
5.3.2.2. Variación estequiométrica para aluminio	61
5.3.2.3 Influencia del pH inicial en la fijación de aluminio	62
<i>5.3.3 Fijación de la mezcla</i>	63
5.4 BÚSQUEDA DE LAS CONDICIONES PARA LOGRAR LA SEPARACIÓN	65
6. CONCLUSIONES	68
7. RECOMENDACIONES	69
8. BIBLIOGRAFÍA	70

1. RESUMEN

Con el fin de establecer un procedimiento de separación de los cationes Cr^{3+} y Al^{3+} mediante el uso de resinas de intercambio iónico se realizaron estudios del comportamiento de extracción cuando los cationes se encuentran libres, en presencia de modificadores de pH y también de agentes complejantes en la disolución.

En una primera etapa se determinó la capacidad de las resinas Amberlita IR-120, Permutita Q y Dowex 50W-X8 por medio de una titulación con NaOH con el fin de seleccionar la más adecuada, siendo esta última Dowex 50W-X8 la que se hizo reaccionar con disoluciones estándares de los cationes, estableciendo una metodología de cuantificación de la fijación. La cantidad de catión retenido en la resina se determinó de manera indirecta midiendo la concentración restante en la fase acuosa.

La resina Dowex 50W-X8 no mostró ninguna preferencia por alguno de los cationes en el proceso de fijación. Una opción de separación de metales plantea la complejación de alguno de ellos con la finalidad de disminuir la afinidad de la resina por el nuevo compuesto. Se recurrió al ion fluoruro que es capaz de formar con el

aluminio las especies $\text{AlF}_x^{(3-x)}$ hasta alcanzar AlF_6^{3-} , mientras que con el cromo sólo se forman CrF^{2+} , CrF_2^+ y CrF_3 .

La siguiente etapa consistió en evaluar las concentraciones necesarias de Al^{3+} , Cr^{3+} , F^- y H^+ para que predominaran AlF_5^{2-} o AlF_6^{3-} - con nula afinidad por la resina - y para el cromo las especies CrF^{2+} o CrF_2^+ , que si presentaban afinidad por la resina, lo que permitió su fijación y separación del aluminio.

Con base en diagramas de predominio de especies, se seleccionaron los valores óptimos de concentración de F^- y H^+ en donde el aluminio debe encontrarse formando especies aniónicas mientras que el cromo se encuentra en forma catiónica o neutra. Se hicieron las pruebas de extracción en presencia del agente complejante y la efectividad se determinó de manera indirecta al medir la cantidad de cromo y aluminio que permanecen en la disolución por espectroscopía de absorción atómica.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Métodos generales de separación de iones en fase acuosa.....	8
Tabla 2 Diluciones de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para realizar la curva de calibración	49
Tabla 3 Fijación de cromo en función del tiempo.....	55
Tabla 4 Variación de cantidad de resina frente a cromo.....	56
Tabla 5 Influencia del pH inicial en la fijación de cromo.....	58
Tabla 6 Fijación de aluminio en función del tiempo	60
Tabla 7 Variación de cantidad de resina frente al aluminio.....	61
Tabla 8 Influencia del pH inicial en la fijación de aluminio	62
Tabla 9 Resultados de la fijación de la mezcla aluminio + cromo	63
Tabla 10 Preparación de las muestras para lograr la separación	65
Tabla 11 Resultados de la separación.....	66

2. Introducción

El tratamiento de un residuo (derivado del procesamiento del mineral cromita para obtener cromatos) que contiene aluminio y cromo, plantea la separación de los dos cationes para lograr su aprovechamiento a través de la formación de sales con alta pureza que puedan reutilizarse o comercializarse.

Es probable que el desarrollo de los métodos de separación surgiera y fuera impulsado como una necesidad concreta dentro de los métodos analíticos para poder eliminar las interferencias durante la cuantificación [Skoog, Holler & Nieman]. A esto se debe que en la literatura se haga referencia a la especie de interés simplemente como el *analito* y a cualquier otra especie presente en la disolución como *interferente*.

Un interferente puede definirse como una especie química que ocasiona un error sistemático en un análisis reforzando o atenuando la señal analítica [Skoog, Holler & West].

Los métodos generales de separación involucran especies metálicas y moleculares. Algunos de los más importantes se describen brevemente en la Tabla 1.

Tabla 1 Métodos generales de separación de iones en fase acuosa

Método	Bases del método
1. Enmascaramiento	Inmovilización del interferente como un complejo no reactivo
2. Separación mecánica de fase	
a) Precipitación y filtración	Diferencia en la solubilidad de los compuestos formados
b) Destilación	Diferencia en la volatilidad de los compuestos
c) Extracción	Diferencia en la solubilidad en dos líquidos inmiscibles
d) Intercambio iónico	Diferencia de la estabilidad de los cationes con una resina de intercambio iónico
3. Cromatografía	Diferencia de la velocidad de movimiento de un analito a través de una fase estacionaria
4. Electroforesis	Diferencia de la velocidad de migración en un gradiente de campo eléctrico
5. Deposición electrolítica	Diferencia de valor de potencial estándar de electrodo Aplicación de un potencial catódico para la deposición de sólo una especie

A pesar de que algunos de estos métodos logran separaciones efectivas - bajo la consideración del analista - su aplicación individual y/o conjunta puede resultar

poco atractiva en relación costo/beneficio tanto en instalación como en operación cuando se trabaja a gran escala.

Dentro de las posibilidades más exitosas para la separación comercial de los metales, se encuentra al intercambio iónico como el soporte principal del proceso^{[1]Petruzzelli}. La propiedad de regeneración de la resina, aunado a la operación en columna, disponibilidad y variedad comercial benefician la puesta en marcha con volúmenes mayores.

Petruzzelli y sus colaboradores^{[1]Petruzzelli} citan el proceso patentado bajo el nombre IERECHROM[®], el cual ha reducido significativamente los costos en comparación con los tratamientos convencionales aplicados a las tenerías. En el desecho tratado por los italianos, el Cr^{III} , junto con Al^{III} y el Fe^{III} son retenidos por una resina catiónica. A continuación el cromo es liberado en una primera elución utilizando una disolución alcalina en presencia de H_2O_2 para efectuar la oxidación a Cr^{VI} , mientras que el aluminio es desplazado como AlO_2^- . El hierro es eluido en una segunda etapa con H_2SO_4 . El control de la estequiometría durante la elución debe ser estricto para evitar la reacción indeseable $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Es conveniente mencionar que Al y Fe no suman más del 0.2% de la composición total del residuo y el cromo aproximadamente 5%, por lo que el proyecto está concebido como un proceso de concentración de cromo más que para la separación de una mezcla de proporciones semejantes de los metales Al y Cr.

La optimización en el uso de las resinas de intercambio iónico ha sido objeto de estudio desde hace muchos años y seguirá siendo durante algunos más porque ha demostrado ventajas con respecto a otros métodos.

Los objetivos de este trabajo son:

- Proponer un método de separación de los cationes Cr^{III} y Al^{III} mediante resinas de intercambio iónico (RII).
- Considerar cada una de las opciones y los pasos dentro de la separación para que, si es posible, la metodología pueda considerarse para un escalamiento de menor costo y ambientalmente amigable.

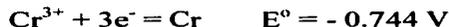
3. Generalidades

3.1 Cromo [Nordmann]

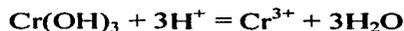
Este metal es duro, quebradizo y con gran lustre. Existe en dos formas cristalinas, una hexagonal estable a temperaturas menores de 800°C y una forma cúbica, estable a temperaturas mayores. El mineral principal en la obtención del cromo es la cromita, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \bullet \text{FeO}$ que se reduce con coque para obtener una aleación Fe – Cr que añadida como tal a hierro fundido produce aceros al cromo, que contienen de 14 a 30% de Cr. Dos de los aceros al cromo más comunes contienen: 18% Cr, 8% Ni y el resto Fe, se le llama acero inoxidable 18-8 que se emplea en la construcción de maquinaria para procesar alimentos; y 15% Cr, 60% Ni y el resto Fe, llamado nicromo y se emplea en resistencias para calentamiento. Estas aleaciones son duras y difíciles de fabricar, pero tienen buena resistencia a la corrosión. Una cantidad considerable de Cr_2O_3 se emplea para hacer recubrimientos para hornos y pinturas verdes.

El Cr metálico también se usa como recubrimiento protector y decorativo sobre otros metales, como por ejemplo en molduras para autos. El peso específico del cromo es 7.1, el punto de fusión 1540°C y el de ebullición 2475°C . Los *estados de oxidación* más importantes del Cr son (III) y (VI). El Cr^{III} tiene una fuerte

tendencia a coordinar 6 iones como haluros o cianuros [Nordmann] y en solución acuosa forma $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$ de un color violeta característico.



El Cr reacciona a temperatura alta con O_2 formando Cr_2O_3 , con nitrógeno produciendo CrN, con halógenos dando CrX_3 (excepto con I_2) y con azufre formando CrS. Los *compuestos cromosos* tienen cierta semejanza con los ferrosos pero no son tan importantes. Por adición de bases a disoluciones de sales crómicas, precipita *óxido crómico hidratado*, que se representa $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 7 \times 10^{-33}$) [Hodgman] aunque no puede asignársele una fórmula definida. Este hidróxido es anfótero y se disuelve en ácidos:

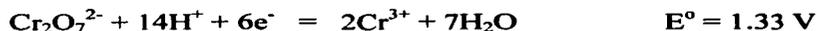


y también en bases



formando *cromitos* que tienen composición variable, la cual depende de la concentración de la base. En disoluciones concentradas de NH_4OH se forma $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Además del óxido y del óxido hidratado (hidróxido), el *fosfato* de Cr^{III} es también poco soluble.

Los compuestos de Cr^{VI} son importantes en la industria. Los *cromatos*, CrO_4^{2-} y los *dicromatos*, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ son dos formas de cromo hexavalente. El Cr^{VI} es un poderoso oxidante en disolución ácida:

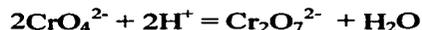


lo cual se aprovecha comercialmente para el curtido de pieles. El $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se obtiene fundiendo mineral cromita con cal sodada y la masa se extrae con agua. A partir de esta disolución se puede obtener $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por acidificación con H_2SO_4 .

En disolución alcalina, el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se convierte en $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ y éste es oxidado a CrO_4^{2-} por medio del H_2O_2 , puesto que a pH alto, los potenciales permiten que el peróxido de hidrógeno transforme Cr^{III} en Cr^{VI} , reacción que no procede en disolución ácida diluida [Lipetruzzelli].



Acidificando esta mezcla con HNO_3 y después añadiendo H_2O_2 y butanol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, se forma $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anaranjado.



Los cambios de color se usan en análisis cualitativo para la identificación de cromo. El *cloruro de cromilo* CrO_2Cl_2 , compuesto covalente de Cr es un líquido soluble en CCl_4 , CS_2 , etc., que se emplea en ciertas oxidaciones de compuestos orgánicos. Se prepara calentando un dicromato con ácido sulfúrico y un cloruro de metal alcalino. Esta reacción se puede utilizar para identificar cloruros debido al color rojo del CrO_2Cl_2 .

3.2 Aluminio (□ Nordmann)

El aluminio es un metal resistente, dúctil y maleable, con buena conductividad eléctrica y excelente reflectividad de la luz. El metal y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones por su baja densidad y buena resistencia a la corrosión atmosférica; fabricación de aviones, marcos para ventanas, partes automotrices, utensilios de cocina; láminas y pinturas metálicas. Las aleaciones de Al con pequeños porcentajes de Mn, Cu, Mg y algunas veces Cr y Zn, tienen buena resistencia a la tensión. Esas aleaciones forjadas se usan ampliamente en la manufactura de aviones; pueden endurecerse por envejecimiento y resultar aproximadamente dos veces más resistentes que el aluminio puro. El peso específico del aluminio es 2.7, su punto de fusión $658\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su punto de ebullición $2,330\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Oxígeno, silicio y aluminio son los elementos más abundantes en la naturaleza, y se encuentran combinados en la mayoría de las rocas ígneas, micas, feldspatos y arcillas. El mineral más importante para la obtención del aluminio es el óxido hidratado, llamado bauxita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

El único *estado de oxidación* estable del aluminio en disolución acuosa es el (III), aunque por oxidación anódica del metal en varios solventes se ha obtenido evidencia de un estado de oxidación menor.

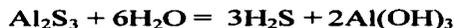


El aluminio reacciona fácilmente para formar el óxido Al₂O₃, por eso normalmente se le recubre electrolíticamente con una capa del mismo para protegerlo. El Al se disuelve fácilmente en ácidos (exceptuando al HNO₃) o en bases.

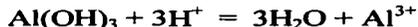
Si la superficie del metal es amalgamada con el fin de mantenerlo activo, el Al puede disolverse en agua formando Al(OH)₃ (hidratado) o en alcoholes, formando Al(OR)₃, *alcóxidos de aluminio*, los cuales son bases fuertes. El aluminio en polvo arde en el aire al ser calentado, formando una mezcla del *óxido* y el *nitruro*. Es capaz de reducir óxidos de metales menos nobles, como el de hierro y esto se aplica en soldadura (método de Goldschmidt) y en materiales incendiarios.



El calor de reacción H_r funde fácilmente al hierro. Cuando el aluminio se calienta con halógenos o con azufre, forma los *haluros* y el *sulfuro*, AlX_3 y Al_2S_3 , este último se hidroliza en agua formando H_2S y $\text{Al}(\text{OH})_3$:

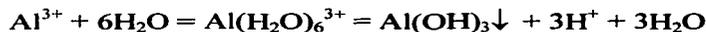


El hidróxido de aluminio ($K_{ps} = 5 \times 10^{-33}$) [Hodgman] es anfótero, es decir, se disuelve en ácidos funcionando como base y en bases fuertes actuando como ácido.



El hidróxido de aluminio no es soluble en NH_4OH ; el Al^{3+} no forma complejos amoniacales aunque se conocen amoniatos como el $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (correspondientes a los hidratos $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Los *nitratos*, *sulfatos* y *fluoruros* de Al son compuestos iónicos según indica su alto punto de fusión y su conductividad en disolución acuosa.

El cloruro de aluminio tiene importancia industrial como catalizador en algunas reacciones orgánicas, por ejemplo, promueve la transformación de alcanos lineales en alcanos ramificados que tienen mayor índice de octano. En disolución, los halo-complejos van desde AlX^{2+} hasta el AlX_6^{3-} . La K_d del AlF_6^{3-} es 1.44×10^{-20} . El *sulfato de aluminio* $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y el *sulfato doble de aluminio y potasio* (alumbre) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, son dos importantes productos comerciales y se obtienen por reacción entre arcillas y H_2SO_4 . Las aplicaciones se basan en su hidrólisis que da origen a disoluciones ácidas y $\text{Al}(\text{OH})_3$ que precipita:



El sulfato de aluminio se usa en polvos para hornear, porque su acidez hace que el NaHCO_3 desprenda CO_2 el cual infla la pasta; también se le emplea en el tratamiento de aguas municipales, porque el $\text{Al}(\text{OH})_3$ que precipita induce la floculación de otros materiales.

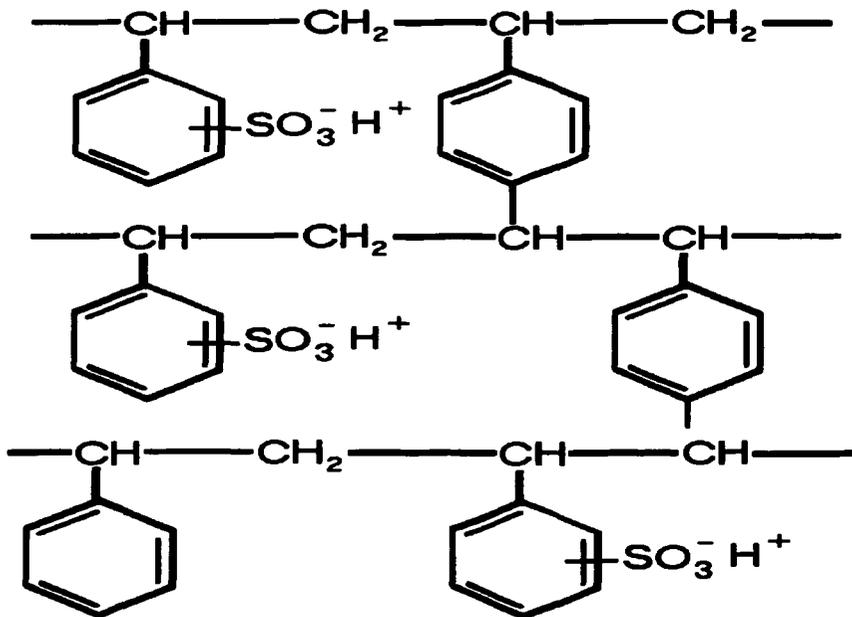
Cualitativamente, el Al^{3+} se identifica por el carácter gelatinoso de su hidróxido y a bajas concentraciones, por formación de una laca roja con el reactivo orgánico aluminón. La *determinación cuantitativa* de grandes cantidades se hace

precipitando $\text{Al}(\text{OH})_3$ con NH_4OH , calcinándolo y pesándolo en forma de óxido o precipitándolo con oxina.

3.3 Resinas de intercambio iónico

Las resinas sintéticas de intercambio iónico (RII) son polímeros de alto peso molecular que contienen un número muy grande de un grupo funcional iónico por molécula. La mayoría de las RII que existen en el comercio son polímeros insolubles que resultan de la copolimerización de estireno y diversos isómeros del divinilbenceno. Para la resina Dowex, por ejemplo, X8 indica que el polímero contiene 8% de divinilbenceno o entrecruzamiento^{[1][2]Angelici]}.

Para la síntesis de resinas de intercambio catiónico, en el poliestireno se introducen los grupos aniónicos que se desea intercambien una especie como H^+ por el catión. Los intercambiadores de tipo ácido fuerte tienen grupos de ácido sulfónico ($\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$) representados como $\text{RSO}_3^- - \text{H}^+$ (véase figura 1) y tienen mayor aplicación que los intercambiadores de tipo ácido débil, cuya acción se debe a los grupos de ácido carboxílico.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1. Estructura de una RII de poliestireno con enlaces cruzados.

Las resinas sintéticas de intercambio iónico comenzaron a producirse en 1935 y han encontrado una gran aplicación en el ablandamiento de agua, purificación de disoluciones y separación de iones. Una valiosa opción comprende la concentración

de cationes a partir de una disolución muy diluida (preconcentración). Así, a partir de grandes cantidades de aguas naturales se pueden recolectar trazas de elementos metálicos sobre un contenedor con resina de intercambio catiónico y posteriormente liberarse de ella por tratamiento con un volumen pequeño de una disolución ácida; el resultado es una disolución bastante más concentrada para el análisis.

Algunos de los parámetros más importantes de las resinas de intercambio iónico son: matriz (gel/macroreticular/macroporosa/altamente porosa/porosa), grupo funcional (sulfónico, carboxílico/poliamínico/...), tipo (catiónico/aniónico, fuerte/débil), capacidad de intercambio (meq/g de resina), forma iónica (H/Na/Ca/OH/Cl), % entrecruzamiento (6/8/10/20/...), intervalo de pH de trabajo (0-14/10-14/...) y tamaño de poro (50-100/100-200/...).

3.4 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso mediante el cual los iones fijos en una resina prácticamente insoluble se intercambian por iones de una disolución que se pone en contacto con el sólido. Diversos cationes Mⁿ⁺ pueden añadirse a la resina por afinidad a los sitios aniónicos y en mayor o menor proporción, dependiendo de la naturaleza del catión, desplazarán a los iones H⁺. En general, se alcanzará el equilibrio,



La afinidad de un ion particular por una resina está gobernada por diversos factores: pH del medio de reacción, concentración y magnitud de carga del ion, cantidad de resina, capacidad de intercambio de la resina, tiempo de contacto, etc.

El valor de la constante de equilibrio para esta reacción será único para cada Mⁿ⁺ dado y la posición del equilibrio dependerá de las concentraciones relativas de Mⁿ⁺ y H⁺ en la disolución.

3.5 Ley de Beer [Skoog, Holler & West]

La ley de Beer da información cuantitativa de cómo la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa una disolución de analito, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. La figura 2 muestra un diagrama de la atenuación que experimenta un haz paralelo de radiación monocromática cuando pasa por una disolución absorbente de espesor b en cm y concentración c en moles por litro.

Debido a las interacciones que suceden entre los fotones y las partículas absorbentes, la energía radiante del rayo disminuye desde P_0 hasta P . La *transmitancia* T de la disolución, es la fracción de radiación incidente que transmite la disolución $T = P/P_0$. La *absorbancia* A de una disolución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica $A = -\log T$ y es la variable expresada con mayor frecuencia en los instrumentos actuales que muestran, por ejemplo, escalas lineales de absorbancia frente a longitud de onda.

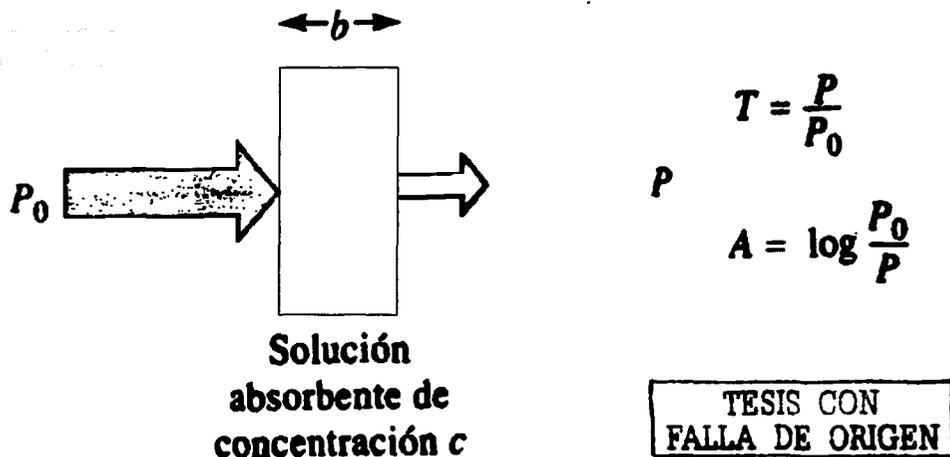


Figura 2. La flecha más grande en el rayo incidente significa que la energía radiante es mayor que la que transmite la disolución.

Las paredes de la celda que contienen al analito provocan pérdidas por reflexión y dispersión. Para compensar estos efectos, la energía del haz transmitido por la disolución del analito se compara con la energía de un haz que atraviesa una celda casi idéntica que contiene sólo el disolvente (blanco). De esta manera, se obtiene una absorbancia experimental que se acerca mucho a la verdadera.

$$A = -\log T = \log P_0 / P = \log P_{\text{disolvente}} / P_{\text{disolución}}$$

P_0 y P se refieren a la potencia de la radiación después de pasar a través de las celdas que contienen al disolvente y al analito, respectivamente. La absorbancia A está relacionada linealmente con la concentración de las especies c y con la longitud de la trayectoria de la radiación b en el medio absorbente; y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log P_0 / P = abc$$

Donde a es una constante de proporcionalidad llamada absortividad y tiene unidades de litros / gramo centímetro ($\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Cuando la concentración se expresa en M y b en cm , la constante se denomina absortividad molar (ϵ) y tiene unidades $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

$$A = \epsilon bc$$

Con la ley de Beer se puede utilizar el valor experimental de absorbancia para conocer la concentración de un analito si se conocen ϵ y b . Como ϵ es una función

de diversas variables (disolvente, composición de la disolución y temperatura) los valores de la literatura varían con las condiciones en las que se realiza la medición. Para conocer la absorptividad en las condiciones de análisis, se preparan varias disoluciones patrón del analito en el mismo disolvente, a una misma temperatura y se construye una curva de calibración de A contra c para obtener una ecuación por regresión lineal.

3.6 Espectroscopía visible

Toda disolución que presente color puede analizarse cualitativa y cuantitativamente mediante espectrofotometría visible. En general, los iones y complejos de los elementos de las dos primeras series de transición absorben bandas amplias de radiación visible por lo menos en uno de sus estados de oxidación y, por consiguiente, sus disoluciones presentan color [Skoog, Holler & West]. Hay muchos compuestos inorgánicos como los iones nitrato, nitrito y cromato que exhiben una absorción característica en la región UV y visible. Esta propiedad en las disoluciones de Cr^{3+} es aprovechada para cuantificar al catión mediante espectrofotometría. Para un estudio cuantitativo, es necesario establecer previamente un intervalo de medición en el cual la absorbancia sea linealmente proporcional a la concentración, lo que permite situar la concentración del analito dentro de los

límites de detección para proporcionar un valor exacto en cada medición. Los límites de detección de la espectrofotometría visible son relativamente altos (10^{-4} a 10^{-7} M). Los analitos que no absorben en esta región también pueden determinarse con un método fotométrico haciéndolos reaccionar con cromóforos, a fin de obtener productos que sí absorben.

Un cromóforo es, en sentido estricto, el grupo funcional de una molécula que le imparte su color. En la práctica, sin embargo, el término se aplica a un grupo funcional que absorbe en la región UV y visible [E.Skoog, Holler & West].

3.7 Espectroscopía de absorción atómica

En la espectroscopía de absorción atómica (EAA) es necesario llevar la muestra a un estado de vapor atómico. Este proceso, conocido como atomización consiste en volatilizar la muestra y descomponerla en sus átomos y quizá algunos iones gaseosos. Para la atomización de las muestras que se van a analizar por espectroscopía se utilizan principalmente la atomización a la flama y la atomización en horno de grafito.

En la EAA con atomización en flama, la radiación del elemento que interesa - cuya fuente de luz suele ser una lámpara de cátodo hueco - se dirige a través de la flama que contiene el gas atómico. La disolución del analito se nebuliza por medio de un atomizador o nebulizador en finas gotitas y se lleva a la flama. El disolvente de las gotas se evapora de inmediato y las partículas de sal se descomponen en átomos, iones y electrones. Los átomos de la muestra en su estado basal absorben la radiación que emite el mismo átomo en la lámpara de cátodo hueco, con lo que se atenúa la energía de la fuente. Mediante un monocromador se separa la línea espectral del elemento que interesa de cualquier otra radiación que venga de la fuente o de la flama. La energía radiante de la fuente se transforma en corriente eléctrica mediante un tubo fotomultiplicador.

La EAA en flama es una técnica cuantitativa y además selectiva dado que, para cada elemento, se debe utilizar una lámpara específica de cátodo hueco. El análisis cuantitativo basado en la ley de Beer para el análisis de absorción molecular se aplica igualmente a la EAA.

La gran selectividad de este método se debe a que las líneas que emite la lámpara de cátodo hueco son muy finas (de 0.002 a 0.005 nm). Los límites de

detección de la espectroscopía de absorción atómica para muchos elementos es de una parte por millón (1 ppm) o inclusive menor.

Para el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2380 utilizado en este trabajo, los límites de detección para el cromo y el aluminio son 0.7 y 1.1 ppm respectivamente.

4. Parte experimental

4.1 Reactivos e instrumentos

Reactivos

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Mallinckrodt R.A.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Baker R.A.

KCl Merck R.A.

Intercambiadores de iones:

Dowex 50W-X8, Amberlita IR-120 y Permutita Q.

NaOH Mallinckrodt R.A.

HF Baker R.A.

Instrumentos

Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer modelo lambda 2. Software UV Winlab copyright 1994-1996

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer modelo 2380

pHmetro Metrohm modelo 620

4.2 Métodos de Análisis

4.2.1 Espectroscopía visible

- *Análisis de cromo en visible. Curva de calibración*

Se utilizó $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porque este compuesto presenta una coloración verde esmeralda al momento de disolverse. Conforme transcurre el tiempo, la disolución adquiere una coloración azul marino y su pH disminuye como resultado de la transformación de la especie tetrahidratada a la hexahidratada^[62Angelici]. Después de 48 h, no ocurre ya ningún cambio de coloración y se procede con la medición. En todos los experimentos subsecuentes, se preparó la disolución y se esperó hasta su estabilización. Debido al desplazamiento que provoca el cambio de pH en los máximos de los espectros, se evitó la medición de cromo por esta técnica cuando las pruebas involucraron cambios de pH de más de una unidad y concentraciones inferiores a 5×10^{-3} M ó 280 ppm que ya no pueden cuantificarse.

Se preparó una disolución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [9.97×10^{-2} M], de la cual se realizaron distintas diluciones y se procedió a la medición de la absorbancia en el espectrofotómetro para trazar la curva de calibración.

- *Aluminio*

Como las disoluciones de Al^{3+} no presentan coloración, no es factible su análisis por espectroscopía visible. Sin embargo, existe la posibilidad de complejar al metal de interés con un cromóforo para que el nuevo compuesto – escasamente soluble en fase acuosa - presente color y pueda analizarse en una fase orgánica de extracción. El procedimiento mencionado involucró una gran manipulación de la muestra que puede originar resultados poco confiables. Por esto se decidió utilizar una opción más efectiva: la espectroscopía de absorción atómica, la cual es altamente selectiva.

4.2.2 Espectroscopía de absorción atómica

- *Determinación de cromo en EAA.*

Dada la evolución que presentan las disoluciones de cromo, los estudios realizados para su análisis por espectroscopía visible permitieron disminuir el tiempo invertido en determinar el modo y el número de muestras a analizar por espectroscopía de absorción atómica.

El objetivo en los primeros experimentos de EAA fue verificar la obtención de los mismos resultados para una o dos pruebas de fijación perfectamente estudiadas anteriormente por espectroscopía visible.

El análisis por espectroscopía de absorción atómica para el cromo presenta un intervalo de concentración definido entre 40 y 400 ppm ($<10^{-3}$ M) a partir del cual las diluciones convenientes para la determinación presentan datos correctos. Las disoluciones de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ deben permanecer en reposo prolongado antes de la determinación. Concentraciones del orden de 10^{-2} M están fuera del intervalo donde se encuentran los resultados correctos.

De igual manera, cuando se trabaja en presencia de $\text{F}^- 10^{-2} \text{ M}$ (en forma de NaF) como agente complejante de los cationes, los resultados obtenidos para el cromo 10^{-3} M no son correctos, por lo que se puede decir que el NaF interfiere en la determinación de cromo por EAA. Este problema no se presenta si se utilizan concentraciones de F^- iguales a la del Cr^{3+} , es decir de 10^{-3} M .

Sin embargo, si se adiciona el ion F^- al medio en forma de HF en lugar de NaF, no se presenta interferencia en los análisis, inclusive si se trabaja en presencia de HF hasta 10^{-1} M . El aluminio en concentraciones del orden de 10^{-3} M no es un interferente en la determinación de cromo por EAA.

- *Análisis de aluminio en EAA.*

El intervalo de concentración de aluminio a partir del cual las diluciones convenientes para la determinación presentan datos correctos se extiende desde 40 hasta 1300 ppm. El primer estudio realizado en EAA para el aluminio fue la fijación del metal en función del tiempo, se cuantificaron disoluciones que estuvieran dentro del intervalo mostrando resultados correctos. El cromo no muestra interferencia en las determinaciones de aluminio.

A diferencia del cromo, el aluminio presentó valores incorrectos debido a la interferencia de F^- proveniente de HF, aún en pruebas en ausencia de cromo. Se realizaron las correcciones por interferencia de matriz para ajustar los valores.

4.3 Selección de las resinas

La selección de la resina de trabajo se basó principalmente en su capacidad de intercambio experimental; posteriormente se consideraron como factores importantes el tamaño de partícula, la forma química y la facilidad de manipulación. Se estudiaron las resinas Amberlita IR-120, Permutita Q y Dowex 50W-X8.

4.3.1 Capacidad de intercambio y características

La determinación de la capacidad de intercambio de las resinas se realizó por titulación ácido-base con una disolución de sosa.



Se colocaron 0.5 g resina en 25 mL de agua destilada + 2 gotas de indicador fenolftaleína en agitación constante y se titularon con NaOH 0.95×10^{-1} M normalizada con biftalato de potasio. Cada vez que se agrega OH^- , la disolución vira a rosa e inmediatamente ocurre la reacción ácido-base retornando a incoloro. Cuando la valoración se aproxima al punto de equivalencia, el color rosa tarda más en desaparecer. La lectura final se tomó cuando este tiempo excedió los 15 minutos.

- *Características*

La resina Dowex 50W-X8 tiene un aspecto polvoso, color crema y se encuentra en forma protónica. El aspecto polvoso permite que se observe cualitativamente la fijación de cromo porque la resina adquiere una coloración verde, lo que permite la especulación de algunos resultados y la eliminación de algunos análisis. Como el tamaño de partícula es menor en comparación con las otras dos resinas, puede esperarse una mayor superficie de contacto y por consecuencia una mayor capacidad de intercambio experimental.

Las resinas Amberlita IR-120 y Permutita Q tienen aspecto granular – pequeñas esferas color ámbar – y se encuentran en forma sódica. Para su caracterización es necesario un lavado previo con una disolución HCl 0.5 N.

A continuación, la resina debe secarse para poder realizar la determinación de la capacidad de intercambio.

4.4 Fijación de metales

4.4.1 Fijación de cromo

La fijación de cromo en todas las muestras se llevó a cabo colocando 10 mL de una disolución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.98×10^{-2} M con valor de $\text{pH} = 1.1$ en contacto con la resina en agitación constante durante el tiempo deseado para cada estudio. Para analizar la concentración final en la muestra, la disolución extraída se mantuvo en reposo durante 10 minutos y se tomó una alícuota para llenar la celda del espectrofotómetro UV-visible.

Se midió la absorbancia en los dos máximos (λ_1 y λ_2) del espectro y la concentración se determinó mediante la ecuación obtenida por regresión lineal para λ_1 proveniente de la curva de calibración debido a que es la banda de absorción más sensible.

4.4.1.1 Fijación de cromo en función del tiempo

Se determinó el tiempo de contacto en el cual la reacción está lo suficientemente próxima al equilibrio, de tal manera que no es significativo el aumento en el porcentaje de extracción del catión al permanecer más minutos en contacto con la resina. El resultado de este experimento será el tiempo estándar durante el resto del trabajo. La resina se colocó en una relación estequiométrica de 3:1 frente al cromo. Las lecturas se realizaron inmediatamente después de terminado el tiempo de agitación.

4.4.1.2 Variación estequiométrica para cromo

Se determinó el exceso de resina necesario para adsorber por completo al catión (>95%). Se pusieron en contacto los mmol de resina estequioméricamente necesarios para fijar 0.7 mmol de Cr^{3+} . La variación consistió en agregar una cantidad de resina menor y mayor al equivalente manteniendo la concentración del metal constante.

4.4.1.3 Influencia del pH inicial en la fijación de cromo

Se determinó la influencia del pH inicial de la disolución de cromo en el porcentaje de fijación del metal. Se agregó NaOH a una disolución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.98×10^{-2} M pH = 1.1. El catión experimenta gradualmente una complejación con OH^- a medida que el pH es más elevado y su carga disminuye. Se dejó de agregar sosa cuando comenzó a precipitar $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

4.4.2 Fijación de aluminio

Se preparó una disolución 2.5×10^{-2} M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. En todas las pruebas una alícuota de 20 mL se puso en contacto con cantidades conocidas de resina en agitación constante durante el tiempo deseado. Al término de la fijación la muestra se envió a análisis por espectroscopía de absorción atómica.

4.4.2.1 Fijación de aluminio en función del tiempo

Se determinó el tiempo de contacto en el cual la reacción está lo suficientemente próxima al equilibrio de tal manera que no es significativo el aumento en el porcentaje de extracción del metal al permanecer más minutos en contacto con la resina. El resultado de este experimento será el tiempo estándar durante el resto del trabajo. La resina se colocó en una relación estequiométrica de 3:1 frente al aluminio. Las mediciones en el espectrómetro de AA se realizaron inmediatamente después de terminado el tiempo de agitación.

4.4.2.2 Variación estequiométrica para aluminio

En este análisis se fijó el máximo interés en comprobar que aproximadamente un exceso de 0.5 en equivalentes de resina sería necesario para adsorber por completo al catión (>95%).

4.4.2.3 Influencia del pH inicial en la fijación de aluminio

Se determinó la influencia del pH inicial de la disolución de aluminio en el porcentaje de fijación del metal. Se agregó NaOH a una disolución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 3.5×10^{-2} M a pH = 2.2. El catión experimenta gradualmente una complejación con OH^- a medida que el pH aumenta y su carga disminuye. Se dejó de agregar sosa cuando comenzó a precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$.

4.4.3 Fijación de la mezcla

Determinaciones de aluminio + cromo. Se colocaron 20 mL de una disolución $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 2.5×10^{-2} M + 10 mL de una disolución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 9.97×10^{-2} M en contacto con cantidades de resina desde 0.6 hasta 1.1 g. La disolución se dejó reposar durante 10 minutos y se tomaron dos muestras, las cuales fueron analizadas por EAA y espectroscopía visible.

4.5 Búsqueda de las condiciones para lograr la separación

Las relaciones carga/radio iónico efectivo $\text{Al}^{3+}/67.5$ (pm) y $\text{Cr}^{3+}/75.5$ (pm) hacen a los dos cationes prácticamente iguales frente a un

intercambiador iónico como Dowex 50W-X8. Si la resina no es selectiva con respecto a ninguno de los dos cationes, existen dos posibilidades para continuar con el trabajo: 1) *separación en la fijación* o 2) *en la elución*.

Para separar en la elución se debe utilizar una disolución que cuando esté en contacto con la resina, intercambie con ella solamente a uno de los cationes, o en su defecto, que intercambie a los dos siendo el porcentaje de uno pequeño frente al otro. *Esta opción permanecerá abierta hasta el final del trabajo.*

La separación en la fijación consiste en que la resina no tenga afinidad por alguno de los dos. La resina no intercambia sus protones por una especie que se encuentra en forma neutra, un precipitado o en forma de un complejo con nula afinidad por la resina: una especie aniónica.

La literatura reporta la formación de complejos con diversos ligantes tanto para cromo como para aluminio. Mientras que el cromo forma complejos de esfera interna, el aluminio los forma de esfera externa. Esta diferencia es utilizada en la complejación con el ligante fluoruro, donde se sugiere una estructura del tipo $[\text{AlF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]F_n^{n-}$ de *esfera externa* para el aluminio y para el cromo $[\text{CrF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ de

esfera interna. Así, con el ion F^- se pueden alcanzar especies aniónicas con el aluminio, por lo que el trabajo se continuó en esta dirección.

Complejamiento de aluminio con fluoruro. La reacción de formación de complejos a partir de un catión metálico solvatado ocurre de manera general de acuerdo con:



Omitiendo las cargas para mayor simplicidad, la constante de estabilidad para la reacción $\text{M} + \text{F} = \text{MF}$ está definida por $K_f = [\text{MF}]/[\text{M}][\text{F}]$. Cuando se unen más iones F^- al metal, la formación del complejo se produce por pasos, y el equilibrio está determinado por tantas constantes como complejos sean formados [Ringbom]. Por tanto:

Paso	Constante
$\text{M} + \text{F} = \text{MF}$	K_{f1}
$\text{MF} + \text{F} = \text{MF}_2$	K_{f2}
...	...
$\text{MF}_{n-1} + \text{F} = \text{MF}_n$	K_{fn}

Sin embargo, es más común utilizar el producto de las *constantes parciales de formación (K_f)* o *constantes globales de formación (β)* donde

$$\beta_n = \beta_m = K_{f1}K_{f2}\dots K_{fn} = [MF_n] / [M][F]^n.$$

Los valores de las constantes para el cromo y el aluminio [Kotly y Sucha] son las siguientes:

Constantes de estabilidad de complejos metálicos de cromo y aluminio con el ion fluoruro

*	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄	log β ₅	log β ₆
Cromo	4.36	7.7	10.2	-	-	-
Aluminio	6.1	11.1	15	18	19.4	19.8

*Por regla general, los valores se refieren a 25°C.

De acuerdo con la tabla anterior es posible complejar Al³⁺ con el ion fluoruro hasta formar la especie AlF₆³⁻, mientras que el Cr³⁺ sólo puede alcanzar la especie CrF₃. Además, los complejos que forma el aluminio con el F⁻ son más estables.

Como el ligante F⁻ tiene propiedades ácido-base, la formación de los complejos sucesivos con Al³⁺ y Cr³⁺ depende del pH. Para observar las proporciones relativas de los diversos complejos en la disolución, se toma la concentración total del catión metálico como la unidad y se expresa la concentración de todos los complejos con respecto a ese valor, obteniéndose la ecuación:

$$[\text{ML}_n]/[\text{M}] = \beta_n [\text{L}]^n$$

Sin embargo, hay que considerar que en disolución acuosa están presentes los iones OH^- que compiten con F^- , por lo que es necesario realizar el tratamiento anterior para obtener la distribución de especies $\text{M}(\text{OH})_n^m$. Se trazaron los diagramas de predominio de las especies Cr^{3+} y Al^{3+} considerando los ligantes F^- y OH^- .

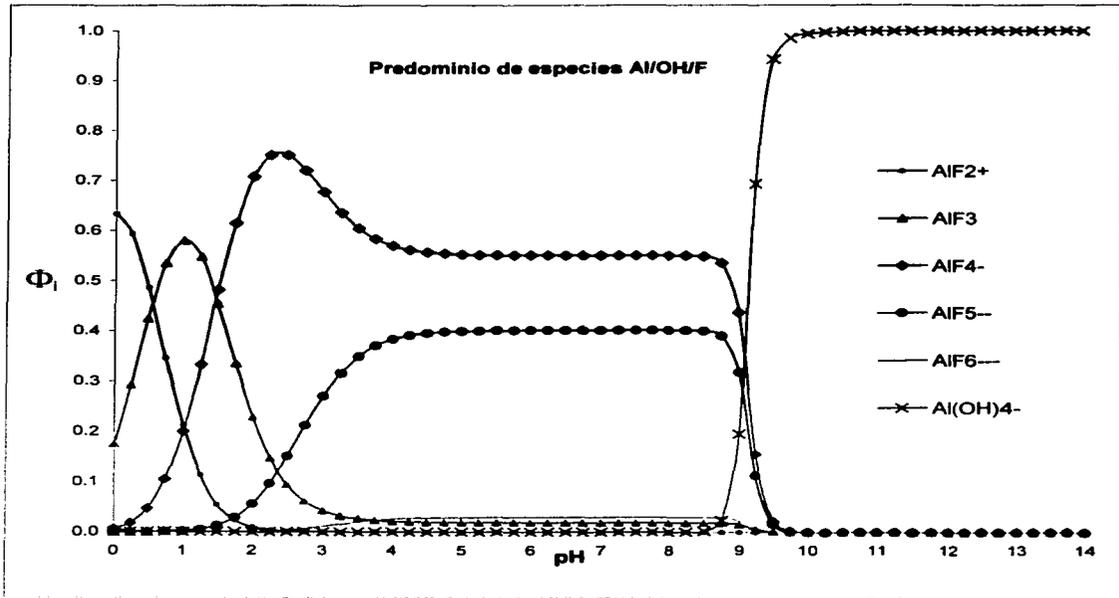


Diagrama 4. Diagrama de distribución de especies del aluminio con OH^- y F^- .

En el diagrama 4, se observa que las especies aniónicas AlF_4^- y AlF_5^{2-} predominan en el intervalo de pH entre 2 y 3.

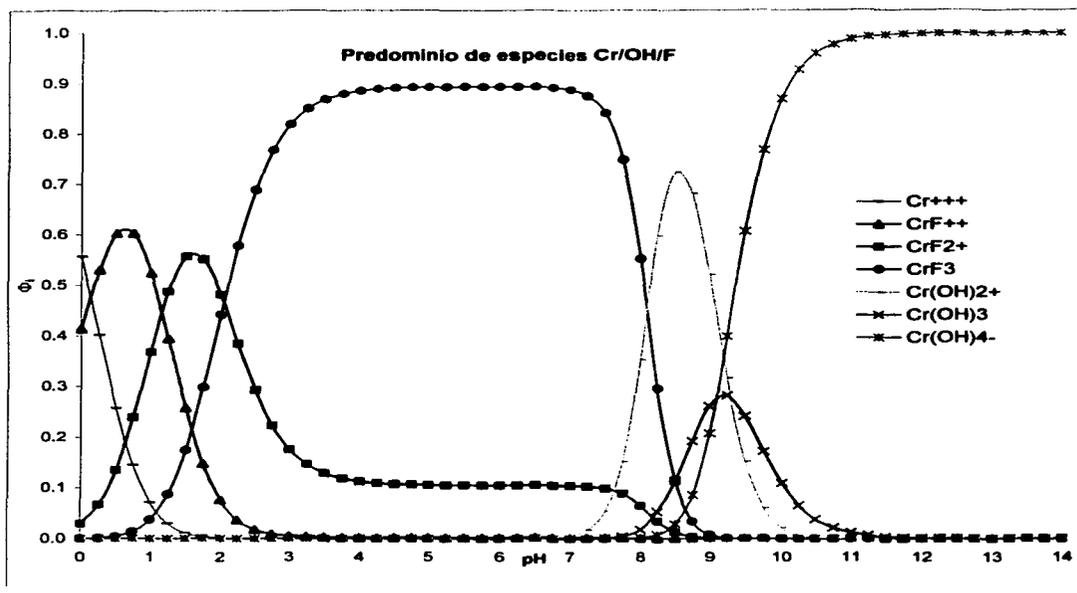


Diagrama 5. Diagrama de distribución de especies del cromo con OH^- y F^- .

En el diagrama 5, se muestra que en el intervalo de pH comprendido entre 2 y 3, el cromo se encuentra predominantemente como CrF_2^+ y CrF_3 en relación a las especies complejadas con F^- . En los experimentos para llevar a cabo la separación,

el ion F^- se adicionó en concentraciones 60 y 6 veces mayores que M^{3+} e incluso en cantidades ligeramente inferiores. Es posible que ocurra un desplazamiento significativo en las reacciones de formación de complejos cuando la resina comienza el proceso de fijación.

El punto de partida para los experimentos de complejación fue situar el intervalo de pH sugerido por los diagramas de predominio de especies para obtener la formación de los complejos deseados. También se incrementó el pH del medio para examinar la participación y competencia del ligante OH^- .

Se evitó el uso de un buffer debido a que esto ingresa en el medio una cantidad excesiva de iones Na^+ o K^+ (en comparación con Al^{3+} y Cr^{3+}) interfiriendo con la fijación de los cationes de interés. De acuerdo a los diagramas 4 y 5, la disolución se situó en un valor de pH comprendido entre 2 y 3, con $[\text{HF}] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Cr}^{3+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, por lo que el aluminio debe predominar como AlF_4^- o AlF_5^{2-} mientras que el cromo puede encontrarse aún como especie catiónica. Como variantes, se disminuyó la concentración de HF hasta 0.03 y 0.003 M, la relación de resina-metal fue 2:1, 3:1 y 4:1 y se incrementó el pH hasta 3.7 y 5.

Se prepararon las disoluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 2.5×10^{-3} M (272 ppm), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5×10^{-3} M (262 ppm), NaOH 1M y también disoluciones de HF 0.29, 0.029 y 0.0029 M. Se agregó HF en las tres distintas concentraciones a diversas muestras conteniendo a los dos cationes (10^{-3} M). La nueva disolución conteniendo al complejante se agitó durante 30 minutos y se procedió a la determinación. Las variaciones consistieron en agregar cierta cantidad de NaOH en algunas muestras y en aumentar o disminuir la cantidad de resina en la relación estequiométrica 3:1 (mmol).

5. Resultados y discusión

5.1 Métodos de Análisis

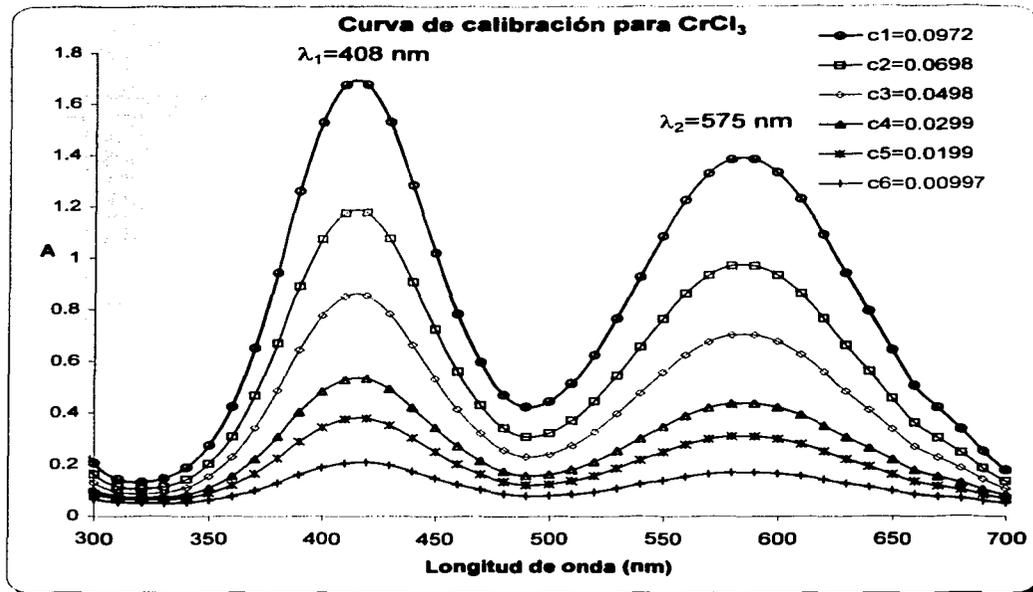
5.1.1 Espectroscopía visible

Cromo. Curva de calibración. El cromo presenta dos máximos de absorción situados en 408 y 575 nm (λ_1 y λ_2). La lectura de absorbancia se tomó de los máximos del espectro. En la gráfica 1 se observan las lecturas en forma de espectros.

Tabla 2 Diluciones de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para realizar la curva de calibración

Muestra	Dilución	$[\text{Cr}^{3+}] \times 10^{-2} \text{ M}$	$[\text{Cr}^{3+}] \text{ ppm}$
1	patrón*	9.97	5,185
2	7 / 10	6.98	3,629
3	5 / 10	4.98	2,592
4	3 / 10	2.99	1,555
5	2 / 10	1.99	1,037
6	1 / 10	0.97	518

* $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \ 9.97 \times 10^{-2} \text{ M}$.



Gráfica 1. Espectros obtenidos por espectroscopía visible para la curva de calibración del cromo.

Posteriormente, se trazó una gráfica de absorbancia (A) frente a la concentración para cada valor de λ máxima, obteniéndose las siguientes ecuaciones por regresión lineal:

λ_1 408 nm

$$y = 15.8774 [] + 0.1056$$

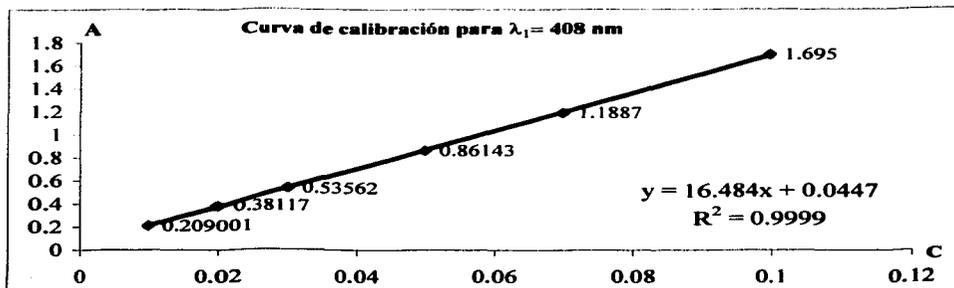
$$r^2 = 0.999962$$

λ_2 575 nm

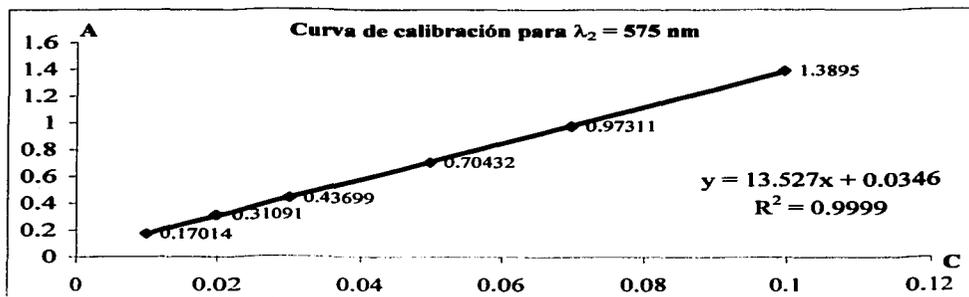
$$y = 13.5274 [] + 0.3459$$

$$r^2 = 0.999933$$

En las gráficas 2 y 3 se observa el tratamiento gráfico Absorbancia vs concentración para λ_1 y λ_2 .



Gráfica 2. Curva de calibración para $\lambda = 408 \text{ nm}$.



Gráfica 3. Curva de calibración para $\lambda = 575 \text{ nm}$

El valor de la constante ϵ no tiene relevancia en este tratamiento porque sólo se desea analizar si el comportamiento es lineal; así, ϵ se calcula implícitamente en la ecuación de regresión $A = m [\text{Cr}^{3+}] + b$, donde $m = \epsilon l$ y su valor es único para las condiciones de temperatura y pH que se emplean en estos experimentos.

Se observa un comportamiento lineal en las dos ecuaciones en el intervalo de concentración entre 0.099 y 0.99 M. Sin embargo, la ecuación para λ_1 tiene un valor de m mayor al de λ_2 , lo que representa una mayor sensibilidad.

La determinación de concentraciones de cromo en las muestras se realizó por sustitución de A experimental en la ecuación para λ_1 , ya que es la banda de absorción más sensible.

5.1.2 Espectroscopía de absorción atómica.

Cromo

- El intervalo de concentración para cromo a partir del cual las diluciones convenientes para la determinación arrojan datos correctos está comprendido entre 40 y 400 ppm.
- Las disoluciones de cromo analizadas en EAA deben mantenerse en reposo prolongado antes y después de la extracción, debido a la evolución que presentan.
- El ion F^- debe ingresarse en el medio en forma de HF. Las concentraciones hacia 10^{-1} M de HF producen variación mínima en las mediciones.
- El aluminio no es un interferente en la determinación de cromo por EAA.

Aluminio

- El intervalo de concentración para aluminio a partir del cual las diluciones convenientes arrojan datos correctos se extiende desde 40 hasta 1300 ppm.
- Para obtener resultados correctos en este intervalo deben hacerse correcciones por interferencia de F^- .
- El cromo no es un interferente en la determinación de aluminio por EAA.

5.2 Selección de las resinas

5.2.1 Capacidad de intercambio de la resina Dowex 50W-X8

535 mg de resina consumieron 14.4 mL de sosa $9.56 \times 10^{-2} \text{ M}$ previamente normalizada con biftalato de potasio.

$$14.4 \text{ mL NaOH } (9.56 \times 10^{-2} \text{ mmol NaOH/mL NaOH}) = 1.376 \text{ mmol NaOH}$$

$$0.535 \text{ g resina} \rightarrow 1.376 \text{ mmol Na}^+$$

$$1 \text{ g resina} \rightarrow \underline{X} \quad X = 2.572 \text{ meq/g resina Dowex 50W-X8}$$

5.2.2 Capacidad de intercambio de las resinas Amberlita IR-120 y Permutita Q

La capacidad de intercambio experimental de Amberlita IR-120 y Permutita Q es 2.62 y 2.49 meq/g resina respectivamente. Sin embargo, se decidió no utilizarlas debido a que: a) los primeros ensayos de fijación de metales con las tres resinas mostraron mayor capacidad de fijación para Dowex, b) existen referencias bibliográficas sobre la fijación de cromo con la resina Dowex y c) el proceso de prelavado para las resinas Amberlita IR-120 y Permutita Q hace que los experimentos se vuelvan más extensos. Todas las pruebas subsiguientes se realizaron con la resina Dowex.

5.3 Fijación de metales

5.3.1 Fijación de cromo

Las gráficas 4, 5 y 6 muestran los resultados obtenidos para la fijación del cromo. El pH al final de la extracción (pH_f) en todas las muestras regresa a su valor inicial (pH_0) 1.1.

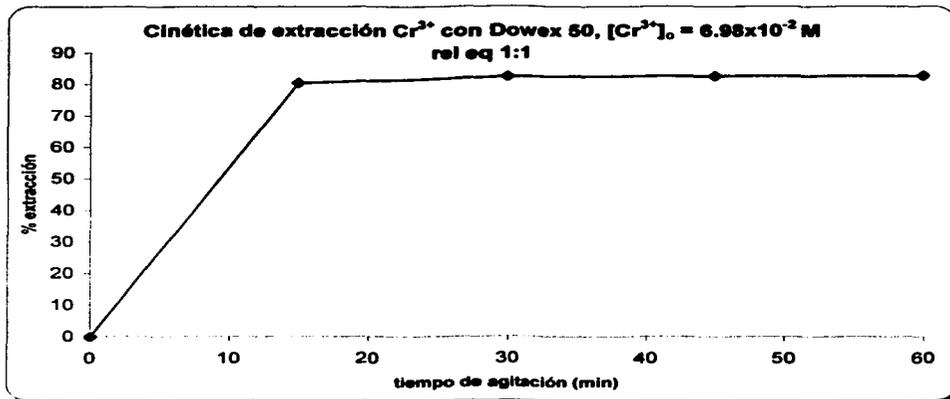
5.3.1.1 Fijación de cromo en función del tiempo

Tabla 3 Fijación de cromo en función del tiempo

Muestra	resina (mg)	t de agitación (min)
blanco [*]	-	60
1	756.3	15
2	752.5	30
3	754.5	45
4	752.6	60

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^{*} $[\text{Cr}^{3+}]_0 = 6.98 \times 10^{-2} \text{ M}$ (sin resina).



Gráfica 4. Fijación de cromo en función del tiempo

En el estudio cinético de fijación de cromo se encontró que a los 15 minutos de tiempo de contacto, la reacción está próxima al equilibrio; si se mide el porcentaje de fijación desde 15 hasta 60 minutos se observa que el aumento en el mismo no es mayor a 5%. A partir de los resultados obtenidos de la velocidad de fijación, se consideró que sería suficiente un contacto de 15-20 minutos en todas las pruebas posteriores para obtener valores de concentración cercanos al equilibrio final que corresponden a 82% de fijación aproximadamente. Los tiempos cortos de reacción permiten analizar la posibilidad de extracciones sucesivas.

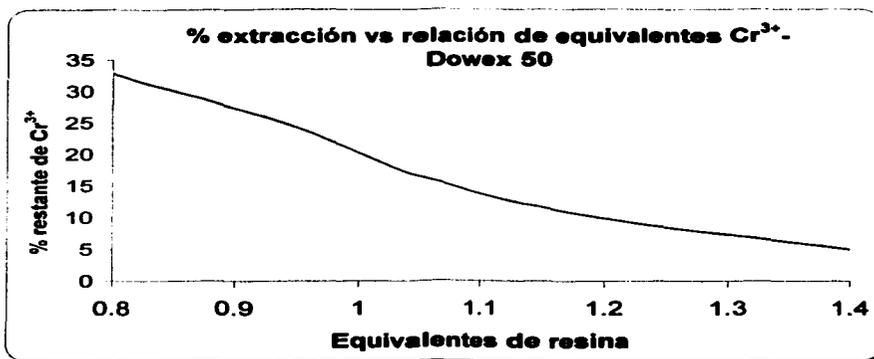
5.3.1.2 Variación estequiométrica para cromo

Tabla 4 Variación de cantidad de resina frente a cromo

Muestra	resina (mg)	t de agitación (min)
blanco	754.8	30
1	605.2	30
2	701.7	30
3	802.2	30
4	903.7	30
5	1,120.9	30

* $[\text{Cr}^{3+}]_0 = 6.98 \times 10^{-2}$ M (resina en 1 eq).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 5. Variación estequiométrica para cromo

En el estudio estequiométrico, se encuentra que el cromo puede ser adsorbido al 95% al reaccionar con 1.4 equivalentes de resina. Este resultado marcó la pauta para saber cuanta resina agregar en exceso para controles y pruebas conteniendo a los dos cationes en los experimentos de complejación y en la búsqueda de las condiciones de separación.

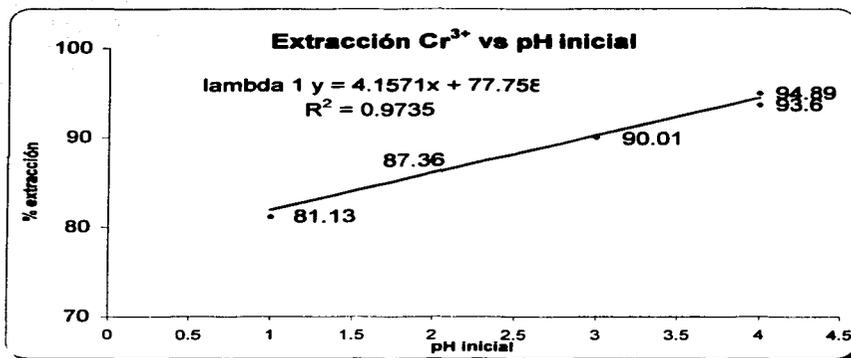
A partir de aquí, la notación para la relación resina-metal será 1:1 en *equivalentes* que corresponde a 3:1 en mol. En algunos casos, se indica que la relación cambia como variable de estudio.

TEC
FALLA DE ORIGEN

5.3.1.3 Influencia del pH inicial en la fijación de cromo

Tabla 5 Influencia del pH inicial en la fijación de cromo

Muestra	resina (mg)	V _{agregado}	NaOH (mL)	pH ₀	T _{de agitación} (min)
blanco	755.5		-	1	30
1	753.6		1 (0.03 M)	2	30
2	754.5		1 (0.05 M)	3	30
3	755.2		0.9 (1M)	4	30



Gráfica 6. Variación de pH inicial para cromo

El aumento en el valor de pH induce la formación de las especies $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Esto incrementa el rendimiento en la fijación, porque la relación estequiométrica en mol ahora es n:1, donde $n < 3$. Este comportamiento

desaparece en cuanto la concentración de OH^- alcanza el valor necesario para formar la especie $\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$. El pH al final de la extracción en todas las muestras regresa a su valor inicial 1.1. En estos experimentos se encontró que el pH más adecuado para una máxima fijación del cromo es 4.

Considerando los estudios realizados, las mejores condiciones para fijar al cromo son: relación resina-metal 1.4 : 1 (equivalentes), $\text{pH}_0 = 4$ y tiempo de contacto de 15 a 30 minutos. Al sustituir $[\text{H}^+]_0 = 10^{-4}$ M en la ecuación de producto iónico,

$$\text{P.I.} = [\text{Cr}^{3+}] * ([K_w]/[\text{H}^+])^3$$

obtenemos un valor de $\text{P.I.} = 5 \times 10^{-33}$ que está ligeramente por debajo del valor de $K_s = 7 \times 10^{-33}$. La reacción de precipitación $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ próxima a ocurrir se desplaza hacia las especies solubles una vez que la resina comienza a fijar Cr^{3+} y el pH disminuye hasta 1.1 nuevamente donde el valor de P.I. ($\cong 10^{-44}$) está muy por debajo de K_s . Este resultado con respecto a la solubilidad del cromo aparece nuevamente en el aluminio.

5.3.2 Fijación de aluminio

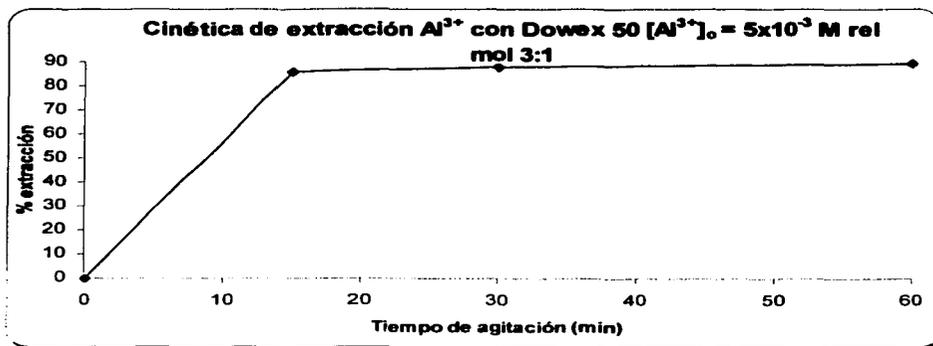
Las gráficas 7, 8 y 9 muestran los resultados obtenidos para la fijación de aluminio.

5.3.2.1 Fijación de aluminio en función del tiempo

Tabla 6 Fijación de aluminio en función del tiempo

Muestra	resina (mg)	t de agitación (min)
Blanco	-	60
1	1,124.1	15
2	1,162.0	30
3	1,125.8	60

TESIS
FALLA DE ORIGEN



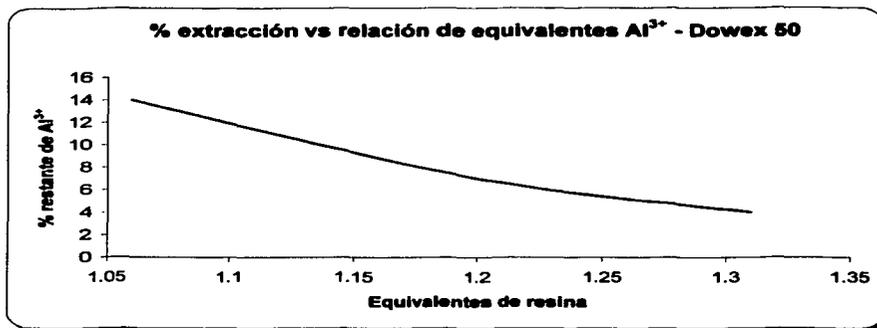
Gráfica 7. Fijación de aluminio en función del tiempo

A los 15 minutos de tiempo de contacto la reacción está próxima al equilibrio. Los 45 minutos restantes no aumentan significativamente el porcentaje de fijación. Estos resultados son muy semejantes a los obtenidos con el cromo.

5.3.2.2. Variación estequiométrica para aluminio

Tabla 7 Variación de cantidad de resina frente al aluminio

Muestra	resina (mg)	T _{de} agitación (min)
Blanco	1,124.1	30
1	1,424.9	30



Gráfica 8. Variación estequiométrica para aluminio

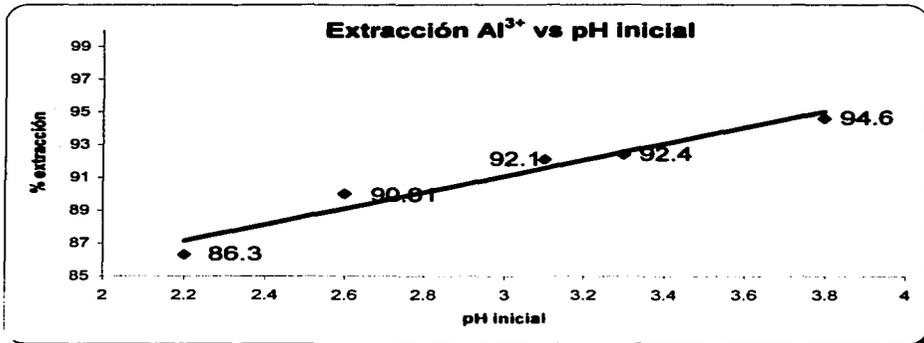
Cercano al valor de 1.3 equivalentes, el aluminio puede ser adsorbido al 96%. Los resultados para la variación estequiométrica resultan también semejantes a los del cromo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3.2.3 Influencia del pH inicial en la fijación de aluminio

Tabla 8 Influencia del pH inicial en la fijación de aluminio

Muestra	resina (mg)	$V_{\text{agregado NaOH}}$ (mL)	pH_o	$t_{\text{de agitación}}$ (min)
blanco	756.2	-	2.2	30
1	762.6	1 (0.05 M)	2.6	30
2	731.5	2 (0.03 M)	3.1	30
3	792.2	1 (1M)	3.3	30
4	769.8	1.5 (1M)	3.8	30



Gráfica 9. Variación de pH para aluminio

El aumento en el valor de pH induce la formación de las especies $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, lo cual aumenta el rendimiento en la fijación, porque la relación estequiométrica se vuelve menor que 3:1. El pH al final de la extracción en todas las

muestras regresa a su valor inicial 2.2. Al igual que en el cromo, los cortos tiempos de reacción permiten analizar la posibilidad de elaborar propuestas de extracciones sucesivas.

Considerando los estudios realizados, las mejores condiciones para fijar aluminio son: relación resina-metal 1.3 : 1 (equivalentes), $\text{pH}_0 = 3.7$ y tiempo de contacto de 15 a 30 minutos, por lo que las condiciones de fijación encontradas para ambos cationes son muy semejantes.

5.3.3 Fijación de la mezcla

En la prueba conteniendo cromo y aluminio en competencia por la resina en un equivalente, se observa que la resina adsorbe en iguales proporciones a los dos cationes metálicos. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9 Resultados de la fijación de la mezcla aluminio + cromo

Muestra	Resina (mg)	Resina (m_{eq})*	Al (mmol)	Cr (mmol)	% ext Al	% ext Cr
1	610.3	0.70	1.01	0.97	46	40
2	759.4	1.03	1.01	0.97	57	53
3	1,111.3	1.02	1.01	0.97	56	52
4	1,165.6	0.57	1.01	0.97	43	33

* Relación 3:1 en resina-cación

Debido a que la afinidad de la resina por los dos cationes es la misma, no se realizaron experimentos variados: $[\text{Cr}] = \text{cte}$ $[\text{Al}] = x$ y viceversa. La RII Dowex 50W-X8 no muestra preferencia por alguno de ellos, por lo tanto no es selectiva.

5.4 Búsqueda de las condiciones para lograr la separación

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 10 Preparación de las muestras para lograr la separación

M	Al^{3+} (mmol)	Cr^{3+} (mmol)	HF (mmol)	resina (mmol)	R- H^+ : M^{3+} (mmol)	V_{OH^-} (mL)	pH_0
1	0.05	-	-	-	-	-	2.2
2	-	0.05	-	-	-	-	2.5
3	0.05	0.05	-	-	-	-	2.2
4	0.05	0.05	2.93	-	-	-	1.5
5	0.05	0.05	0.29	-	-	-	2.2
6	0.05	0.05	0.029	-	-	-	2.2
7	0.05	0.05	2.93	-	-	4	2.6
8	0.05	0.05	0.29	0.11	2:1	2	5
9	0.05	0.05	2.93	0.10	2:1	-	2.2
10	0.05	0.05	0.29	0.11	2:1	-	2.4
11	0.05	0.05	2.93	0.19	4:1	-	2.3
12	0.05	0.05	2.93	0.16	3:1	10	3.7
13	0.05	0.05	0.029	0.12	2:1	-	2.2

Controles

El tiempo de extracción para todas las muestras fue de 60 minutos

A continuación se muestran los resultados de las pruebas propuestas para efectuar la separación de los cationes metálicos a través de la complejación con el ion fluoruro:

TESIS COM

Tabla 11 Resultados de la separación

Muestra	R-H ⁺ : M ³⁺ (mmol)	HF (mmol)	V _{OH⁻} (mL)	pH _o	pH _f	% fij Cr	% fij Al
8	2:1	0.29	2 (1M)	5	4	60	<1 <input checked="" type="checkbox"/>
9	2:1	2.93	-	2.2	2.2	45	14
10	2:1	0.29	-	2.4	2.3	63	22
11	4:1	2.93	-	2.3	2.2	70	17
12	3:1	2.93	10 (1M)	3.7	3.3	26	<1 <input checked="" type="checkbox"/>
13	2:1	0.029	-	2.2	2.2	81	1

En estas muestras, el espectrómetro no detectó aluminio. En caso de estar presente el elemento, sería en una concentración menor al límite de detección (L.D.). El límite de detección para Al es de 1 ppm

El carácter cualitativo de los diagramas de predominio de especies se puso de manifiesto con los resultados obtenidos. Como se describe más adelante, para la muestra 13 - que es la separación más cuantitativa - la concentración del ligante es incluso menor que la de cromo y aluminio. Por otro lado, en la muestras 10 y 11 se tienen concentraciones de F⁻ de 60 a 6 veces mayores que las de los cationes metálicos y es posible una separación cuantitativa aunque no máxima.

En las muestras 8 y 12 es posible que haya ocurrido la formación del precipitado $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ por lo que el espectrómetro no cuantificó al analito. La apreciación visual de la disolución extraída no permite la confirmación de la reacción de precipitación.

Los resultados en las muestras 10 y 11 confirman el planteamiento inicial, donde el cromo se mantiene como una especie complejada en forma catiónica y el equilibrio desplaza la reacción de formación de complejos hacia la de intercambio con la resina. El desplazamiento del equilibrio favorece las reacciones de complejación del aluminio con fluoruro para formar especies aniónicas que no pueden ser adsorbidas por la resina.

Los resultados para la muestra 13 permiten pensar en la optimización de las condiciones de reacción para obtener más datos y poder llevar a cabo una separación máxima. El trabajo desarrollado en esta tesis demostró que es posible separar al cromo del aluminio adsorbiendo de 70 a 80% del primero y solamente entre 1-17% del segundo, con solamente dos reacciones: complejación con F^- e intercambio iónico.

Las condiciones experimentales para llevar a cabo la mejor separación son las siguientes: $\text{pH} = 2.2$, relación resina-metales 2:1:1 en mol, tiempo de contacto de 30 minutos, concentración de $\text{HF} = 2.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ y de cationes igual a $5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

6. Conclusiones

La resina Dowex 50W-X8 presenta gran afinidad por los cationes Cr^{3+} y Al^{3+} y no muestra preferencia por alguno de los dos en la reacción de fijación. La confirmación de la reacción de fijación se realizó indirectamente mediante las técnicas de espectroscopía visible y absorción atómica al cuantificar la cantidad de catión que permanecía en la disolución.

Es posible separar a los dos cationes mediante una reacción de formación de complejos anterior a la fijación. Con el ligante F^- proveniente de HF, se puede trabajar a valores de pH muy cercanos a los fijados inicialmente por los cationes evitando el uso de una disolución reguladora que introduce cationes como Na^+ o K^+ al sistema, interfiriendo con la reacción de fijación.

Cuando en la disolución se ingresaron 0.029 mmol de HF, 0.05 mmol de Cr^{3+} y Al^{3+} , el pH inicial es 2.2 y la resina se encuentra en relación 2:1 en mol con respecto a los cationes metálicos, se capturó 81% de cromo en la resina, mientras que la extracción de aluminio es solamente 1%.

En este trabajo fue posible separar a los cationes Cr^{3+} y Al^{3+} durante el proceso de extracción.

7. Recomendaciones

Para continuar con el proceso de separación, deben estudiarse las extracciones sucesivas con el fin de eliminar el cromo restante al final de una primera extracción y lograr una separación más completa.

Para verificar el grado de pureza con el que se obtienen los dos cationes, una vez separada la disolución de aluminio, el cromo debe ser eluido mediante un lavado de la resina con ácido perclórico $3\text{M}^{[\square\text{Angelici}]}$ y realizar un análisis para detectar la presencia de aluminio en esta nueva disolución.

Para mejorar la separación, convendría estudiar las opciones disponibles durante el proceso de elución.

8. Bibliografía

- 1) Angelici R.J., Técnica y síntesis en química inorgánica, Ed. Reverté, España, 1979.
- 2) Hodgman, "Handbook of chemistry and physics", pp. 1961-62.
- 3) Huheey J.E., Química Inorgánica, Ed. Harla, México. 1981.
- 4) Kotrly y Sucha, "Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry", Ed. John Wiley & Sons, USA. 1985.
- 5) Nordmann, J., "Análisis cualitativo y química inorgánica", Ed. Continental, México. 1960.
- 6) Petruzzelli, D., Tiravanti, G., Passino R., Wat. Sci. Technol. 1997. Vol. 36, No. 2-3, pp. 197-207.
- 7) Ringbom, A., Formación de complejos en química analítica, Ed. Alhambra, Madrid. 1979.
- 8) Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T., Principios de Análisis Instrumental, Ed. McGrawHill. 5ª Edición, España. 2001.
- 9) Skoog, D., West, D., Holler, F. y Crouch, S., Química Analítica, Ed. McGrawHill. 7ª Edición, México. 2001.

- 10) Arcadio García Gómez, Desarrollo de un proceso para estabilizar un residuo industrial rico en cromo hexavalente, Tesis de licenciatura. UNAM. Facultad de Química. 1999.
- 11) Claudia Selene Astorga Grajeda, Propuesta del proceso de intercambio iónico como sistema de tratamiento de agua para la eliminación de Níquel en desechos residuales de una industria de acabados metálicos, Tesis de licenciatura. UNAM. Facultad de Química. 1996.