



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



U. N. A. M.

"ANALISIS DEL LODO RESIDUAL DEL PROCESO
INDUSTRIAL DE GALVANIZADO EN FRIO"

(CINCADO)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

REMEDIOS VARGAS ESQUIVEL

Directora de Tesis: Q. Ana María Velázquez Sánchez

Coasesor: M. en C. Alberto Rojas Hernández

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México

1992



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

	Pág.
1.- INTRODUCCION	1
2.- GENERALIDADES	3
2.1.- Cinc: Historia, abundancia, estado natural y propiedades.	3
2.2.- Radiación electromagnética y Espectroscopia de emisión atómica.	7
2.3.- Rayos X.	18
3.- ESTUDIO TEORICO DE LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE CINC EN MUESTRAS DE LODO RESIDUAL DE UN CINCADO (VALORACION DE CINC CON EDTA).	21
3.1.- Construcción del DZP pNH_3 / pH para las especies de cinc en agua.	22
3.2.- Construcción del DZP pZn'' / pH a pNH_3 constante.	40
3.3.- Construcción del DZP para el indicador negro de eriocromo T (NET).	44
3.4.- Estudio teórico de la valoración.	46
4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	61
4.1.- Procedimiento de cincado en frío y obtención del lodo.	61
4.2.- Características de la muestra.	62
4.3.- Análisis cualitativo.	62
4.4.- Análisis cuantitativo.	64
4.5.- Resultados experimentales obtenidos de la valoración de Zn con EDTA.	65
4.6.- Validación del método volumétrico.	66

	Pág.
4.6.1.- Cálculo de los errores de valoración.	69
4.7.- Errores de valoración.	70
5.- DISCUSION.	71
6.- CONCLUSIONES.	73
7. BIBLIOGRAFIA.	74

1.- INTRODUCCION

Al pasar el tiempo el número de poblaciones presenta un incremento por lo que el desarrollo industrial también aumenta debido a que la cantidad de individuos crece junto con sus necesidades, en consecuencia la producción de productos de consumo debe ser mayor para satisfacer las necesidades de cada uno de éstos.

La industrialización tiene ventajas así como desventajas; dentro de las primeras se encuentra el hecho de que la producción de sus productos permite satisfacer algunas de nuestras necesidades mientras que una gran desventaja es que los productos de desecho que éstas generan contaminan el medio ambiente en el cual vivimos.

Para el tratamiento de los productos de desecho de las industrias se usan métodos mecánicos, químicos y biológicos, pero desde luego cada fábrica o grupo de industrias, debe efectuar un estudio previo sobre las propiedades generales del tipo de desecho que está produciendo así como del costo del proceso para tratar dicho residuo, y de esta forma elegir el mejor método para la eliminación o reciclaje de éste.

El desalojo de desechos industriales ocasiona serios problemas a nivel económico para el fabricante y a nivel ambiental para la comunidad. Para el fabricante el residuo de su industria es una carga que tiene que eliminar o reciclar en caso de ser posible con el menor costo y la mayor rapidez. Algunas veces, el desecho puede tener algún valor cuya recuperación sea económica.

Cuando se presenta este caso la magnitud del problema se reduce tanto para la comunidad como para el fabricante. Los desechos de las

industrias causan deterioros en los sistemas de atarjeas, en las instalaciones de la planta y en el medio ambiente.

El objetivo de este trabajo es realizar el análisis químico cualitativo y cuantitativo de un lodo residual obtenido de un proceso de galvanizado en frío (cincado), así como el estudio teórico correspondiente al análisis volumétrico para determinar el contenido de cinc y recomendar la posibilidad de su reutilización.

Este análisis se llevó a cabo en tres etapas, en la primera se efectúa el análisis químico cualitativo mediante espectroscopia de emisión atómica y difracción de rayos X, con la finalidad de identificar los elementos o compuestos existentes en el lodo y tener en cuenta sus posibles interferencias para el momento en que se plantea el estudio teórico para el análisis químico cuantitativo. En la segunda etapa se plantea el estudio teórico para el análisis químico cuantitativo con diagramas de zonas de predominio, se considera el doble amortiguamiento impuesto (pNH_3 y pH_2), por último con base en los diagramas propuestos se eligen las condiciones adecuadas para efectuar el análisis químico cuantitativo mediante la valoración con EDTA.

HIPOTESIS DE TRABAJO:

- 1) Si las muestras de lodo por analizar proceden de un proceso de galvanizado, entonces se espera que éstas contengan una cantidad apreciable de cinc tanto como para ser reutilizado.
- 2) Si los diagramas de zonas de predominio se realizan

adecuadamente, entonces por medio de estos se podrán elegir las condiciones óptimas para desarrollar la técnica volumétrica de manera más precisa.

2.- GENERALIDADES

2.1. Cinc: Historia, abundancia, estado natural y propiedades.

Platón (400 años a.c) se refiere a la orichalcum; probablemente latón, una aleación de cinc y de cobre; ésta se obtiene calentando cobre con un mineral conocido como la cadmia y el carbón vegetal. El latón del período de 1500 años a.c contenía 23% de cinc y 10% de estaño. El nombre de peltre lo utilizó Boyle para este metal y Libavios, alrededor del año 1600 describe al cinc como una clase de estaño especial llamado calaem traído desde las indias orientales. Homberg lo identificó como un metal de la blenda (ZnS) en 1695 e Isaac Lawson lo extrajo de la calamina en 1730.

El cinc es un elemento razonablemente abundante, ya que comprende un 0.013% en peso de la corteza terrestre.⁽⁴⁾ En la naturaleza lo podemos encontrar en forma de sulfuro y tal vez la mayor parte de los otros minerales de zinc se han formado como producto de la oxidación del sulfuro; se presenta en pequeñas cantidades en casi todas las rocas ígneas, principalmente sustituyendo al hierro. El mineral más importante de zinc es la esfalerita cuyo nombre vulgar es la blenda; ésta teóricamente contiene 87.90% de zinc, tiene aspecto resinoso y su color varía de canela claro a negro, el color del mineral depende principalmente del contenido de hierro. El cadmio se presenta también

asociado al cinc en el mineral grenockita (CdS).

El cinc puede encontrarse también en los siguientes minerales: cincita (ZnO), goslarita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), smithsonita o calamina (ZnCO_3), hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7 (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), willemita e hidrocincita ($2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn} (\text{OH})_2$).

El cinc pertenece al grupo IIB de la tabla periódica, tiene en su último nivel la estructura $4s^2$, es un metal moderadamente duro, de color blanco azulado, es quebradizo a temperatura ambiente pero maleable y dúctil en un rango de temperatura de 100 a 150 °C, su brillo blanco se opaca cuando se expone a la acción del aire, es un buen conductor de calor y electricidad, es menos activo que los metales alcalinotérreos, presenta gran tendencia a formar compuestos de coordinación y covalentes. Se encuentra por encima de él hidrógeno en la serie electroquímica y por lo tanto se disuelve en ácidos diluidos con desprendimiento de hidrógeno, reacciona con álcalis en ebullición. ⁽³⁾

Hay cinco isótopos estables cuyos pesos atómicos son: 64, 66, 67, 68 y 70 la abundancia relativa de cada uno de éstos es: 48.9%, 27.8%, 4.1%, 18.6% y 0.6% respectivamente. ⁽⁴⁾

La tabla I muestra algunas propiedades físicas del cinc.

TABLA I

PROPIEDADES FISICAS DEL Zn

Densidad, g/cc	7.133
Punto de fusión, °C	419.5
Punto de ebullición, °C	906.00
Estructura cristalina	Hexagonal compacta
Radio covalente, nm	0.131
Número atómico	30.000
Masa atómica	65.370
Radio metálico, Å	1.380
Radio iónico, m ² Å	0.74
Estructura cristalina	Hexagonal compacta
Electronegatividad	1.6
Potencial de electrodo	+ 0.762 volts
(Energía) de ionización (1 ^o)	9.39 eV
(Energía) de ionización (2 ^o)	17.96 eV

El cinc posee la facultad de reemplazar a otros metales de sus compuestos. Reacciona con la mayor parte de los ácidos minerales y su velocidad de disolución aumenta del ácido sulfúrico a clorhídrico y de éste al nítrico.

A temperatura ambiente el aire no lo ataca, sin embargo por encima de 225 °C sí. La presencia de humedad en el aire permite el ataque sin necesidad de calentar; el cinc en polvo puede inflamarse en el aire húmedo. El fluor, cloro y bromo secos no atacan al cinc, pero la presencia de vapor de agua hace que el cinc se inflame en presencia de éstos elementos.

El cinc es un reductor activo para muchos iones como el férrico manganato y cromato. Si se calienta una mezcla de cinc en polvo y azufre reaccionan en forma explosiva. Sin embargo, cuando este elemento reacciona con masas grandes de cinc se forma sobre la superficie del metal una capa protectora de sulfuro que reduce, apreciablemente la velocidad de reacción.

Cerca del 50% del cinc producido anualmente se utiliza en el galvanizado de productos siderúrgicos. La fabricación del latón y de otras aleaciones, la manufactura de pigmentos de óxido de cinc y la de pilas secas constituyen las aplicaciones restantes en gran escala del cinc.⁽⁴⁾ Mezclado con ácido clorhídrico se usa como agente reductor en química orgánica.

Las propiedades físicas y químicas del cinc, hacen que éste sea empleado en recubrimientos metálicos; existen varios tipos de recubrimientos con cinc de acuerdo al proceso que se lleva a cabo:

- a) Galvanización por inmersión en baño caliente. El cinc forma fácilmente aleaciones con el hierro, los artículos de acero se limpian adecuadamente, se mojan con cinc fundido y de esta forma adquieren revestimientos uniformes de cinc.
- b) Electrogalvanización. El cinc se deposita electrolíticamente sobre todos los productos de hierro y acero. Los revestimientos producidos de esta forma son dúctiles y uniformes.
- c) Metalización. El alambre o polvo de cinc se funde y pulveriza sobre la superficie de acero, previamente limpiada por chorros de granalla; las virtudes de este recubrimiento son: flexibilidad en la aplicación y obtención de espesores gruesos. Este tipo de recubrimientos es especialmente útil para la renovación de recubrimientos pesados en áreas expuestas a condiciones particularmente críticas y para el revestimiento de piezas de gran tamaño como para ser galvanizadas por inmersión en baño caliente.

2.2. RADIACION ELECTROMAGNETICA Y ESPECTROSCOPICA DE EMISION ATOMICA.

La radiación electromagnética es una forma de energía que se transmite a través del espacio a grandes velocidades, muchas de sus propiedades se explican adecuadamente mediante la teoría ondulatoria clásica, la cual supone que la energía de una radiación monocromática puede tener cualquier valor, desde infinitamente pequeño hasta infinitamente grande, se consideran parámetros tales como la longitud de onda (λ), frecuencia (ν), velocidad (c) y amplitud (A). En contraste con otros fenómenos como el sonido, la radiación electromagnética no requiere de un medio de para su transmisión, razón por lo cual se transmite fácilmente en el vacío.

La teoría ondulatoria no explica los fenómenos asociados con la absorción y la emisión de energía radiante, por lo que es necesario tratar a la radiación electromagnética como un flujo de partículas discretas llamadas fotones.⁽¹⁵⁾ La energía de un fotón es proporcional a a frecuencia de la radiación y está dada por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu$$

En donde:

$$h = \text{Constante de Planck } (6.63 \times 10^{-27} \text{ ergs})$$

$$\nu = \text{Frecuencia } (\text{seg}^{-1})$$

La figura I representa el espectro electromagnético.

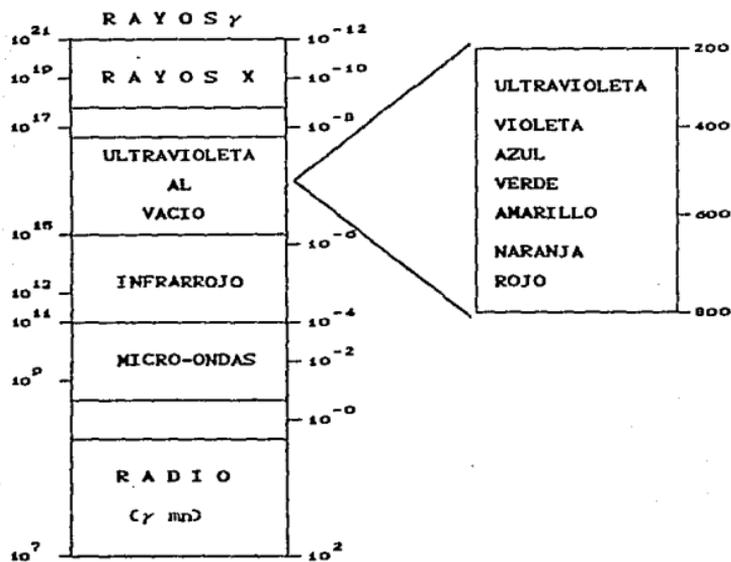


FIGURA I
ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

La espectroscopía de emisión atómica es un método instrumental analítico, mediante el cual se efectúa el estudio de las radiaciones emitidas por los elementos que constituyen una muestra determinada. Con este método se puede realizar análisis químico tanto cualitativo como cuantitativo y al igual que otros métodos instrumentales ha reemplazado a los análisis llevados a cabo por vía húmeda debido a la rapidez y precisión con la que se obtienen los resultados.

Este método tiene su fundamento en la teoría cuántica, la cual propone que todo átomo o ión tiene estados de energía definidos en los que pueden existir sus electrones; ⁽⁴⁵⁾ los electrones que forman parte de un átomo en estado basal o normal se encuentran en el estado energético más bajo, pero al absorber el átomo una cantidad de energía determinada éstos son promovidos a un nivel de energía más elevado en el que permanecen un período de tiempo muy corto (del orden de 10^{-8} segundos), cuando los electrones regresan a su nivel de energía normal emiten la energía adicional absorbida en forma de fotones de energía radiante con una longitud de onda definida, es así como se origina lo que se conoce con el nombre de espectro de líneas. La figura II muestra las transiciones electrónicas que originan los espectros atómicos:

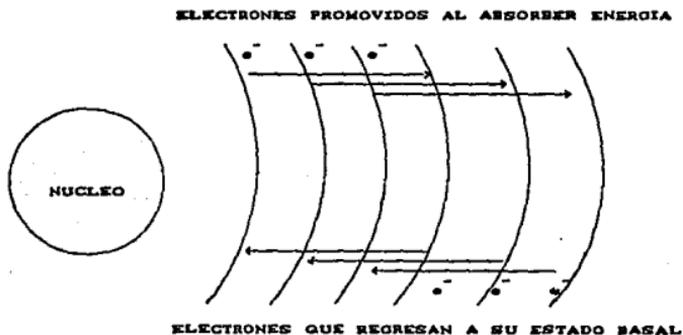


FIGURA II
TRANSICIONES ELECTRONICAS

La energía emitida por un fotón está dada por la siguiente expresión:

$$E \text{ (energía de un fotón)} = E_1 - E_2$$

En donde:

E_1 = energía del estado excitado

E_2 = energía del estado basal

Existen diferentes tipos de espectroscopia de emisión atómica de acuerdo al tipo de fuente de excitación utilizada: espectroscopia de arco, chispa y plasma.

La fuente de excitación debe cumplir dos funciones: la primera consiste en proporcionar suficiente energía para volatilizar la muestra y convertir los componentes individuales de la muestra en átomos o iones, la segunda es aportar la energía necesaria para producir una excitación electrónica de las partículas elementales.⁽¹⁰⁾ La intensidad de la fuente tiene que ser elevada tanto como para excitar todos los elementos de la muestra y debe ser sensible a cada uno de éstos para producir sus frecuencias en el espectro. Las descargas eléctricas son muy efectivas para volatilizar y excitar los componentes de una muestra. Dependiendo de sus propiedades y medios de generación específicos se clasifican como: arcos, chispas o simplemente descargas, este último se restringe a sistemas en tubos cerrados.

Existen dos tipos de fuente eléctrica: fuente de corriente continua (CC) y fuente de corriente alterna (CA). En el primer caso, la diferencia de potencial establecido entre los extremos del arco eléctrico varía entre 50 y 300 voltios. La corriente continua produce

temperaturas elevadas y la muestra emite radiación intensa. La descarga producida se llama descarga de corriente continua de arco y el espectro obtenido recibe el nombre de espectro de arco. La intensidad de la radiación y la temperatura producidas de esta forma son mayores que las que se logran con una descarga de corriente alterna. Por esta razón el análisis de elementos en trazas en los que se exige una gran sensibilidad, se utiliza el arco de corriente continua, aún cuando la precisión obtenida es baja. En la siguiente figura se muestra un circuito para un arco de corriente continua.

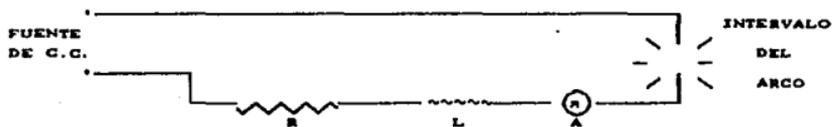


FIGURA III
ARCO DE CORRIENTE CONTINUA

La fuente de corriente continua debe proporcionar de 110 a 220 volts, el amperímetro A y la resistencia R, permiten que la corriente de excitación se ajuste después de que el arco ha sido puesto en marcha, mediante la resistencia y el inductor de núcleo de hierro L puede lograrse la estabilidad de la corriente del arco.

Generalmente el arco para un análisis espectroquímico está constituido por un par de electrodos de grafito o metal, separados entre sí una distancia de 1 a 20 mm el arco se pone en ignición mediante una chispa de baja corriente que provoca la formación de

iones para la conducción de corriente en el espacio. Una vez iniciado el arco, la ionización térmica mantiene el flujo de corriente,⁽¹⁰⁾ el arco así formado tiene una resistencia que decrece al aumentar la corriente y la temperatura. El aumento de la corriente está limitada por una resistencia autorreguladora R.

En la figura que se da a continuación se representa la excitación de una muestra por descarga eléctrica.

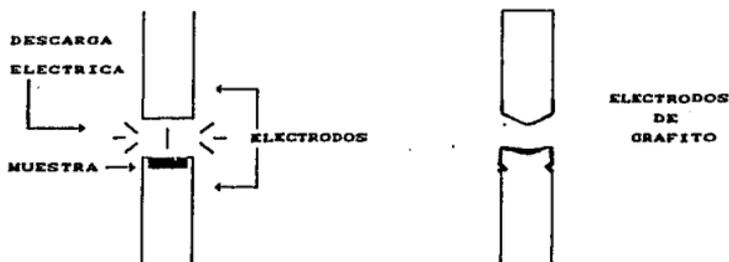


FIGURA IV
EXCITACION DE UNA MUESTRA POR DESCARGA ELECTRICA

El arco eléctrico se origina debido a una descarga producida entre el ánodo y el cátodo; durante su funcionamiento tiende a variar de un punto a otro sobre la superficie del cátodo. Las fluctuaciones de corriente producidas por el cambio de la longitud del arco y la temperatura son contrarrestadas por el inductor L, pero no pueden suprimirse totalmente, por esta razón es posible que una muestra introducida en el arco no se volatilice.

La energía disponible para la excitación, cambia a lo largo del arco.

Cerca del cátodo, la energía alcanza su mayor grado y la temperatura es de aproximadamente 5 000 °C como resultado de una concentración de iones y átomos de alta velocidad. La temperatura desciende hacia la mitad y luego se eleva nuevamente cerca del ánodo. Cuando se inicia el arco, cualquier muestra que se encuentre en el cátodo que es con frecuencia cóncavo para retener el polvo o las soluciones se vaporiza rápidamente hacia la región de alta temperatura, ahí se energiza e irradia su espectro característico.

La sensibilidad de los métodos espectroscópicos depende de la naturaleza y cantidad de muestra, el tipo de excitación y el instrumento empleado. En general un espectrómetro puede detectar 0.001% o menos de la mayoría de los iones metálicos y de algunos no metálicos como el: silicio, fósforo, arsénico, carbono y boro en una muestra de tan sólo unos cuantos miligramos.

En la siguiente tabla se dan a conocer algunos datos representativos de los límites inferiores de detección que pueden obtenerse con excitación de arco de corriente continua.

T A B L A I I
LÍMITES INFERIORES DE DETECCIÓN DE ALGUNOS ELEMENTOS

ELEMENTO	λ (Å)	PORCENTAJE	MICROGRAMOS
Ag	3260.00	0.0001	0.010
As	32880.12	0.002	0.200
B	2497.73	0.0004	0.040
Ca	3933.68	0.0001	0.010
Cd	2288.01	0.001	0.100
Cu	3247.54	0.00008	0.008
K	3446.72	0.3	30.000
Mg	2852.12	0.00004	0.004
Na	5895.85	0.0001	0.010
P	2535.85	0.002	0.200
Pb	4057.82	0.0003	0.030
Si	2518.12	0.0002	0.020
Sr	3464.45	0.0200	2.000
Tl	3372.80	0.0010	0.100
Zn	334.02	0.0030	0.300

En cuanto al estado físico de las muestras, éstas deben de ser sólidas o líquidas. De ser necesario las muestras se reducen a su menor tamaño en caso de que su estado sea sólido, es así como se logra introducir las en la cavidad del electrodo. Cuando la muestra es un metal o una aleación, uno de los electrodos puede formarse con la misma muestra, ya sea por trituración o por torneado.

Idealmente, el electrodo tiene forma de varilla cilíndrica con un diámetro de 31 a 63 mm, éste disminuye gradualmente en un extremo. Las muestras líquidas se pueden analizar directamente, se introducen en un electrodo de base porosa, permitiendo así que éstas se filtren a través del eléctrico a velocidad constante.

Esto se muestra en la figura V:

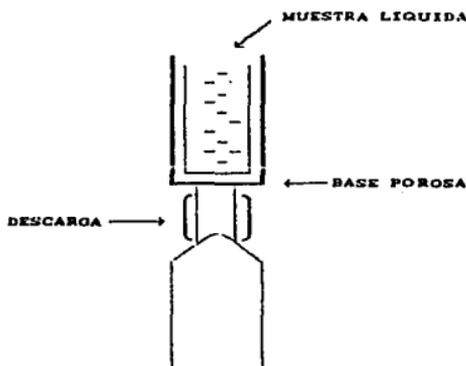


FIGURA V

ELECTRODO DE BASE POROSA PARA ANALISIS DE MUESTRAS LIQUIDAS

El sistema anterior es uno de los más útiles para soluciones acuosas. Las soluciones orgánicas tienden a flamar en la descarga y su emisión suele ser errónea.

ESPECTRO PRISMÁTICO

En términos generales, el funcionamiento de un espectrómetro de emisión atómica es el siguiente:

- 1) La energía radiante produce una descarga entre la que se introduce la muestra, esta se vaporiza, se excita y emite una radiación electromagnética la cual se concentra mediante un lente condensador L_1 , originando de esta forma una imagen angosta y bien definida.
- 2) La energía radiante condensada por la lente L_1 pasa a través de una rendija cuya función es permitir el paso exclusivamente de la luz emitida por la muestra; con la lente L_2 se dirige la luz que pasa por la rendija hacia el prisma con el cual se separan las diversas líneas que componen la muestra (el espectro de emisión).
- 3) Finalmente la luz dispersa se enfoca mediante un lente L_3 y se hace incidir sobre un plano focal.

En la siguiente figura se muestran los componentes de un espectrómetro prismático.

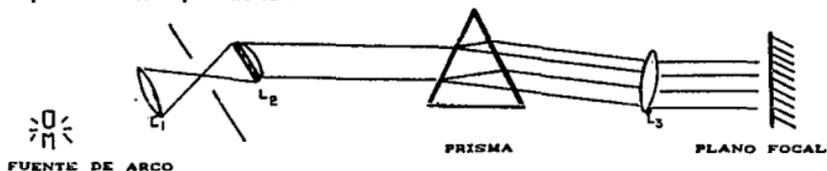


FIGURA VI
COMPONENTES DE UN ESPECTROMETRO PRISMÁTICO

La calidad del espectro varía considerablemente con las condiciones y el diseño de cada uno de los componentes del espectrómetro, para asegurar la intensidad de las líneas, la luz de la fuente de excitación se enfoca sobre la rendija de tal manera que, el lente condensador L_1 llene el lente colimador L_2 con la luz y proporcione una intensidad lineal y resolución máximas. Una rendija está formada, generalmente por dos láminas metálicas paralelas, cuya amplitud y altura pueden ajustarse manualmente y de forma independiente. Para separar dos líneas de longitud de onda similares se debe utilizar una rendija estrecha de lo contrario ambas líneas serán detectadas sin resolverse. Si la rendija es demasiado estrecha se produce una pérdida considerable de intensidad por lo que las condiciones óptimas deben establecerse experimentalmente.

La figura VII muestra la forma correcta para enfocar la luz proveniente de la fuente de excitación.

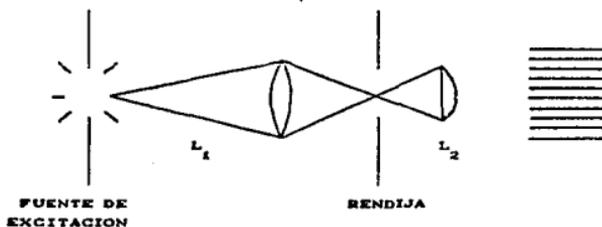


FIGURA VII

ENFOQUE DE LA LUZ PROVENIENTE DE UNA FUENTE DE EXCITACION

El poder de resolución del prisma que forma parte del sistema espectroscópico es un factor de gran importancia en la calidad del espectro, éste se define matemáticamente por medio de la siguiente expresión.

$$\text{Dispersión} = \lambda \text{ media} / \Delta\lambda$$

En donde:

$\Delta\lambda$ es la diferencia de las longitudes de onda de dos líneas.

λ media es el promedio de ambas longitudes de onda.

La espectroscopía de emisión atómica se aplica al análisis elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, pero no se puede obtener información en cuanto a la estructura molecular de los componentes de la muestra, ya que ésta se destruye en la descarga eléctrica.

La espectroscopía de emisión atómica con detección fotográfica permite reconocer hasta 70 o más elementos mediante la utilización de unos cuantos miligramos de muestra, para efectuar el análisis cualitativo se registra el espectro de emisión producido por la muestra sobre una película o placa fotográfica y se identifican las líneas producidas utilizando un patrón, previamente obtenido, de elementos conocidos.

La identificación de líneas desconocidas se facilita considerablemente utilizando un proyector que permite la comparación simultánea del espectro de la muestra con el espectro patrón. Ambos espectros se alinean de tal forma que coincidan exactamente, la identificación de tres o cuatro líneas destacadas de un elemento particular constituye una fuerte evidencia de su presencia en la muestra.

2.3. - RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Wilhelm Röntgen en el año 1895, mismo que en el año 1901 recibió el premio nobel de física por dicho descubrimiento. La denominación de rayos X fue utilizada por Röntgen debido a que desconocía la naturaleza de las radiaciones que acababa de descubrir, encontró que los rayos X tienen la propiedad de atravesar con cierta facilidad sustancias de baja densidad como los músculos de una persona, y de ser absorbidos por materiales de elevada densidad como los huesos del cuerpo humano. En la actualidad los rayos X tienen un amplio campo de aplicaciones, además de su empleo en radiografías, se utilizan en el tratamiento médico de el cáncer, en la investigación de estructuras cristalinas de algunos sólidos y en muchos otros campos de la ciencia y la tecnología.

Los rayos X exhiben fenómenos de difracción, refracción y reflexión, pero no son desviados por campos magnéticos o eléctricos, son ondas electromagnéticas de naturaleza similar a las de la luz visible, ondas de radio y radiación (electro) ultravioleta.

Las estructuras internas de los cristales pueden estudiarse con mayor precisión midiendo el grado de reflexión o de dispersión que producen sobre la radiación. Esta idea se verificó, experimentalmente, por Max von Laue en 1912. En 1913, William Henry Bragg y William Laurence Bragg idearon un método para medir los espacios interplanares por medio de la medición de las intensidades de los rayos X reflejados por cristales a diferentes ángulos. El análisis con rayos X es un método muy útil, aunque complicado para el estudio de las distribuciones ordenadas en cristales, polvos cristalinos y moléculas

de gran tamaño como las proteínas.

Dentro de los métodos espectroscópicos se encuentra clasificado el de rayos X. Dichos métodos se basan en la medida de la radiación electromagnética emitida, absorbida o difractada por la materia con la cual interacciona. Si se emplea un arreglo similar al que se muestra en la figura VIII, se obtiene un rayo monocromático (de una longitud de onda única comprendida en el intervalo de los rayos X del espectro electromagnético).

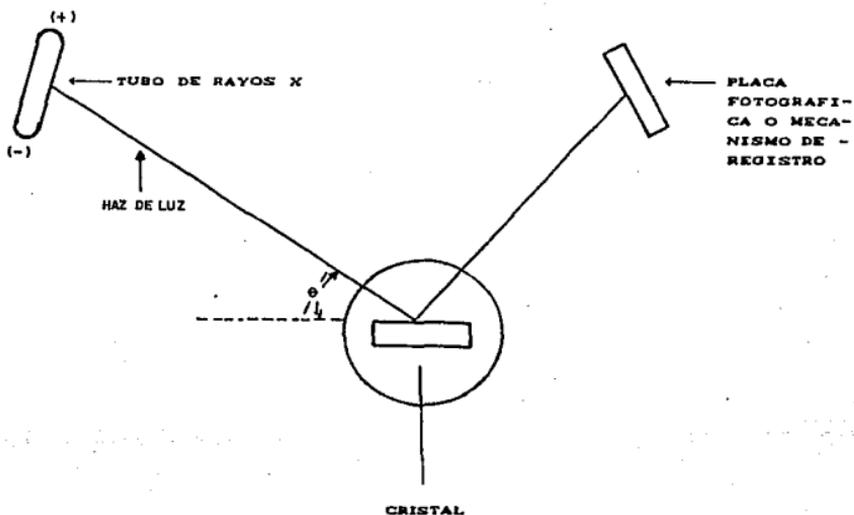


FIGURA VIII

COMPONENTES BASICOS DE UN DIFRACTOMETRO DE RAYOS X

El rayo monocromático así generado se dirige sobre la superficie del cristal mediante un sistema de rendijas, este se hace girar lentamente de tal forma que el ángulo de incidencia θ varíe. A varios ángulos, los fuertes haces de rayos X desviados inciden sobre la placa fotográfica que, una vez revelada muestra una mancha central debida al rayo primario y un conjunto de manchas dispuestas simétricamente causadas por los rayos X desviados por un arreglo tridimensional uniforme.⁽⁵⁾ Cada tipo de cristal produce un agrupamiento distinto de manchas, de esta forma se hace posible la identificación de compuestos cristalinos específicos.

La aplicación más importante de la difracción de rayos X es la determinación del tamaño de planos cristalinos.

3.- ESTUDIO TEORICO DE LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE CINC EN MUESTRAS DE LODO RESIDUAL DE GALVANIZADO EN FRIO (VALORACION DE CINC CON EDTA).

Uno de los principales problemas considerado en química analítica es la determinación tanto cualitativa como cuantitativa de los componentes de una mezcla. La gran cantidad de especies químicas presentes en las disoluciones de interés práctico hace difícil su estudio, por lo que es necesario recurrir a métodos gráficos que permitan caracterizarlas así como predecir cuales son los efectos más importantes dentro de las mismas. Entre los métodos gráficos más utilizados se encuentran los diagramas bidimensionales propuestos por Rossoti (1961), y por Pourbaix (1966), así como los diagramas de zonas de predominio lineales planteados y aplicados por Charlot (1987).

Los diagramas de zonas de predominio nos permiten conocer cuales especies químicas se encuentran presentes en una solución bajo las condiciones de trabajo impuestas, por ejemplo (pH, concentración de amortiguador, enmascarantes, etc.).

A pesar de su gran utilidad, los diagramas de zonas de predominio se aplican poco en la mayoría de las áreas de la química debido al escaso conocimiento que de ellos se tiene y a la falta de compendios que reúnan este tipo de diagramas. ⁽⁶⁾

La volumetría es una técnica de análisis cuantitativo en la que se mide el volumen, estequiométricamente necesario, de una disolución de concentración conocida, para reaccionar con uno o varios de los componentes de una disolución. Para analizar si un método volumétrico es adecuado es necesario conocer el error cometido, cuya magnitud

depende de la espontaneidad de la reacción y de el método utilizado para detectar el volumen del punto de equivalencia. El estudio de la variación de la concentración de una de las especies en solución cuando se agregan porciones de una sustancia reaccionante (llamado reactivo valorante) permite determinar este error; esto se conoce como estudio de una valoración.

El estudio de las curvas de valoración puede realizarse para analizarse la validez de un método de análisis volumétrico, elegir o diseñar el mejor método volumétrico para una determinación.

En este trabajo se utiliza un método de construcción de diagramas de zonas de predominio que utiliza una combinación de los métodos de Ringbom y de Charlot así como los desarrollados por los profesores Ignacio González Martínez y Alberto Rojas Hernández.

Los diagramas que se construyen consideran las condiciones específicas de los análisis volumétricos realizados en la parte experimental.

3.1.- CONSTRUCCION DEL DZP PNH_3^+/PH PARA LAS ESPECIES DEL CINC EN AGUA.

A continuación mostramos los valores de las constantes para la formación de los diferentes complejos de cinc, que reporta la literatura.

TABLA III

CONSTANTES REPORTADAS PARA LA FORMACION DE COMPLEJOS DE
Zn-OH A 25 °C.

EQUILIBRIOS ⁽¹³⁾	CONSTANTES
$Zn^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)^{+}$	$\log K = 6.31$
$Zn^{2+} + 2 OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2$	$\log \beta_2 = 11.19$
$Zn^{2+} + 3 OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_3^{-}$	$\log \beta_3 = 14.31$
$Zn^{2+} + 4 OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$	$\log \beta_4 = 17.70$
$Zn(OH)_2 + Zn^{2+} + 2 OH^{-}$	$\log K_{so} = 16.76$

Zn - NH₃ CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION ⁽¹⁴⁾

$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}$	$\log K_1 = 2.38$
$Zn^{2+} + 2 NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$	$\log K_2 = 4.88$
$Zn^{2+} + 3 NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+}$	$\log K_3 = 7.43$
$Zn^{2+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	$\log K_4 = 9.65$

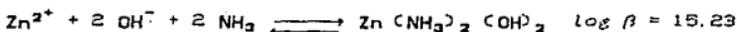
Zn - NH₃ CONSTANTES DE DISOCIACION SUCESIVAS

$Zn(NH_3)^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + NH_3$	$K = 10^{-2.38}$
$Zn(NH_3)_2^{2+} \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+} + NH_3$	$K = 10^{-2.5}$
$Zn(NH_3)_3^{2+} \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3$	$K = 10^{-2.55}$
$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3$	$K = 10^{-2.22}$

Zn - EDTA CONSTANTES DE FORMACION ⁽¹⁵⁾

$Zn^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons ZnY^{2-}$	$\log K = 16.7$
$Zn^{2+} + H^{+} \rightleftharpoons ZnHY^{+}$	$\log K = 3.0$

Zn - OH - NH₃ CONSTANTES DE DISOCIACION PARA COMPLEJOS MIXTOS ⁽¹³⁾



NET (Negro de Eriocromo T) - Zn; C₁ = 10⁻⁵ M ⁽¹⁰⁾

$$\log K_I = 11.6$$

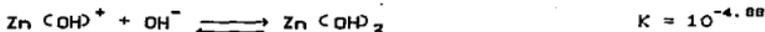
$$\log K_{\text{H}_2\text{I}^+}^{1+} = 6.3$$

$$\log K_{\text{ZnI}} = 12.9$$

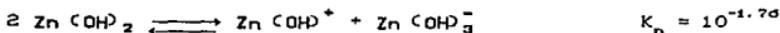
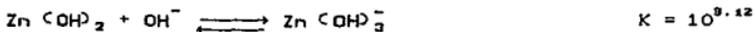
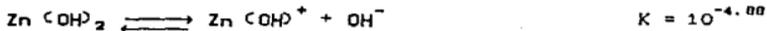
$$\log K_{\text{ZnI}_2}^{2+} = 20.0$$

ANALISIS DE ANFOLITOS. En la solución pueden existir los siguientes anfólitos: Zn(OH)⁺, Zn(OH)₂ y Zn(OH)₃⁻ por lo que se procede a analizar la estabilidad de cada uno de estos.

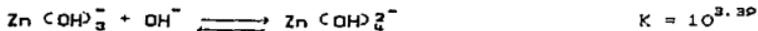
Zn(OH)⁺

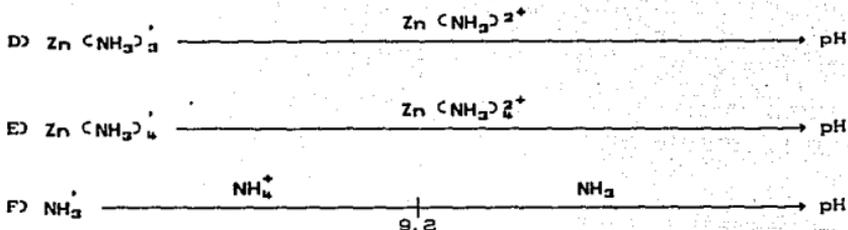


Zn(OH)₂



Zn(OH)₃⁻

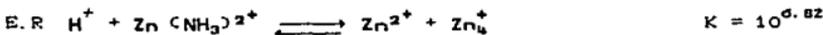




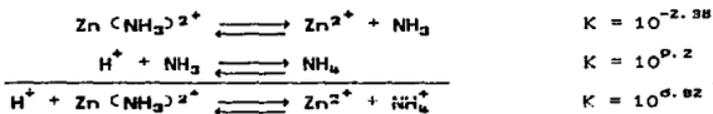
ESCALAS QUE SE CONSIDERAN: A, B y F

PRIMER EQUILIBRIO GENERALIZADO: $Zn(NH_3)_3^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + NH_3$

Si $pH \leq 7.69$

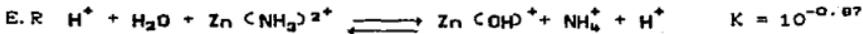


La constante del equilibrio anterior se calculó considerando la ley de Hess, de igual forma se calculan las constantes asignadas a los equilibrios posteriores. Enseguida se muestra un ejemplo de como calcular su valor:



Como se puede ver el valor de esta constante corresponde a la suma de las constantes asignadas a los equilibrios utilizados para obtener el equilibrio representativo.

Si $7.69 \leq pH \leq 9.12$



$pNH_3 = 0.87$

Si $9.12 \leq \text{pH} \leq 9.1466$



$$\text{pNH}_3 = 9.99 - \text{pH}$$

Si $9.1466 \leq \text{pH} \leq 9.2$



$$\text{pNH}_3 = -17.45 + 2 \text{pH}$$

Si $9.2 \leq \text{pH} \leq 10.74$



$$\text{pNH}_3 = -8.25 + \text{pH}$$

Si $\text{pH} \geq 10.74$



$$\text{pNH}_3 = 13.24 - \text{pH}$$

RESUMEN

Si $\text{pH} \leq 7.69$

$$\text{pNH}_3 = -6.82 + \text{pH}$$

$7.69 \leq \text{pH} \leq 9.12$

$$\text{pNH}_3 = 0.87$$

$9.12 \leq \text{pH} \leq 9.1466$

$$\text{pNH}_3 = 9.99 - \text{pH}$$

$9.1466 \leq \text{pH} \leq 9.20$

$$\text{pNH}_3 = -17.45 + 2 \text{pH}$$

$9.20 \leq \text{pH} \leq 10.74$

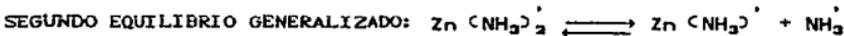
$$\text{pNH}_3 = -8.25 + \text{pH}$$

$\text{pH} \geq 10.74$

$$\text{pNH}_3 = 13.24 - \text{pH}$$

Con estas funciones obtenidas de cada uno de los equilibrios representativos se elabora el diagrama de zonas de predominio número 1.

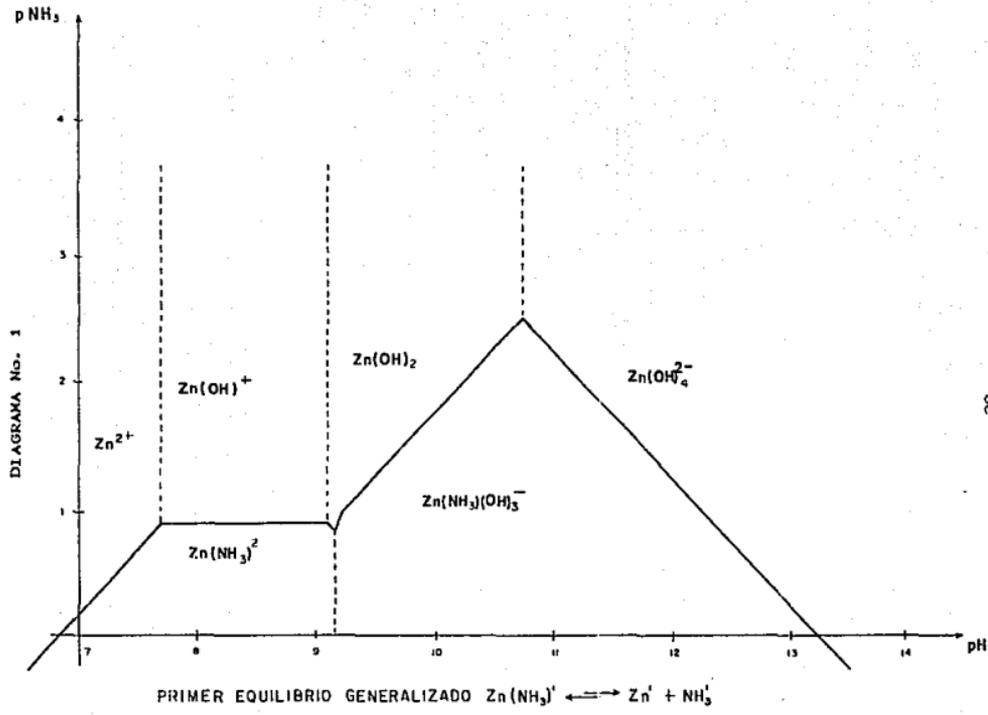
ESCALAS B, C y F



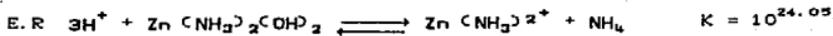
Si $\text{pH} \leq 8.875$



$$\text{pNH}_3 = -0.7 + \text{pH}$$

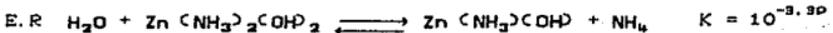


Si $8.675 \leq \text{pH} \leq 9.1466$



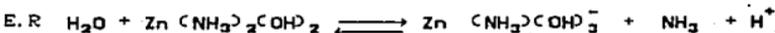
$$\text{pNH}_3 = -24.05 + 3 \text{pH}$$

Si $9.1466 \leq \text{pH} \leq 9.20$



$$\text{pNH}_3 = 3.39$$

Si $\text{pH} \geq 9.20$



$$K = 10^{-12.59}$$

$$\text{pNH}_3 = 12.59 - \text{pH}$$

RESUMEN

Si $\text{pH} \leq 8.675$

$$\text{pNH}_3 = -6.7 + \text{pH}$$

$8.675 \leq \text{pH} \leq 9.1466$

$$\text{pNH}_3 = -24.05 + 3 \text{pH}$$

$9.1466 \leq \text{pH} \leq 9.20$

$$\text{pNH}_3 = 3.39$$

$\text{pH} \geq 9.20$

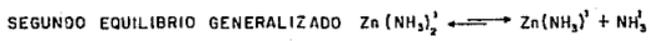
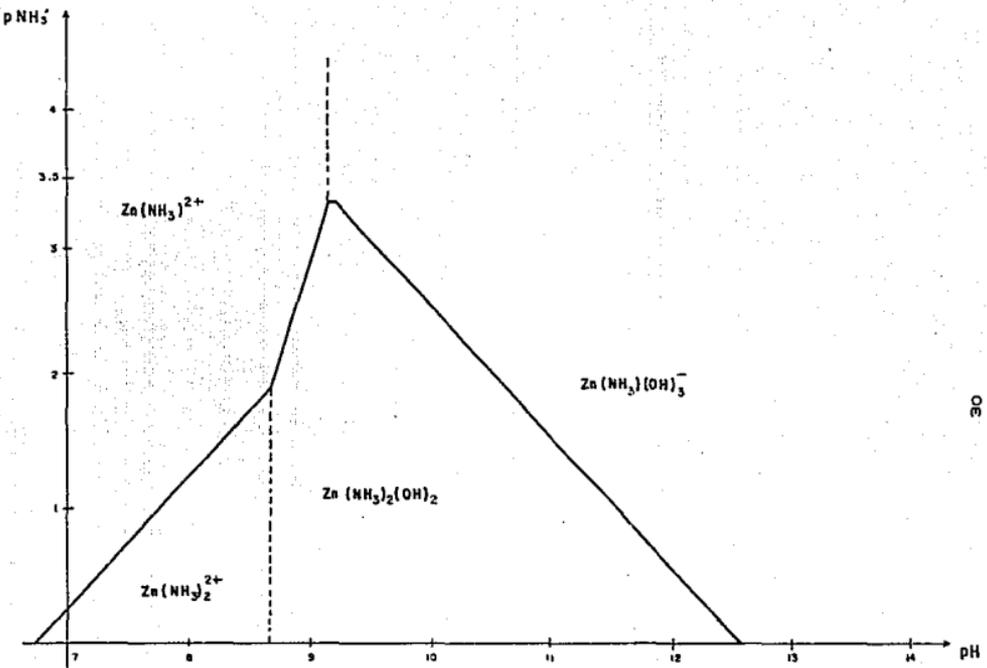
$$\text{pNH}_3 = 12.59 - \text{pH}$$

Con estas funciones se elabora el diagrama de zonas de predominio número 2.

Si se sobreponen los diagramas 1 y 2, se observa un punto de cruce a un pH de 10.42, lo que indica que antes de ese punto la constante de dismutación condicional del anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ es mayor que la unidad y por lo tanto deja de predominar.

El pH correspondiente a ese punto de cruce se calcula con las funciones intersectadas en ese punto, en este caso la función del quinto equilibrio representativo del primer equilibrio generalizado y la función del cuarto equilibrio representativo del segundo equilibrio generalizado se igualan en ese punto y de la ecuación que

DIAGRAMA No. 2



se obtiene se despeja el pH.

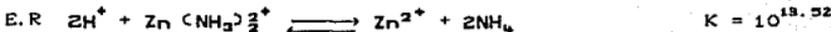
$$-8.25 + \text{pH} = 12.59 - \text{pH}, \text{ por lo tanto } \text{pH} = 10.42.$$

El equilibrio generalizado representativo en esa zona es:



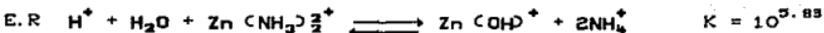
ESCALAS UTILIZADAS A, C y F

Si $\text{pH} \leq 7.69$



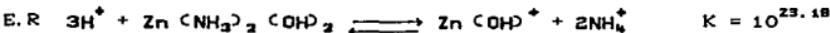
$$\text{pNH}_3 = -8.76 + \text{pH}$$

$7.69 \leq \text{pH} \leq 8.675$



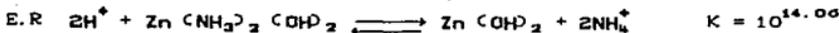
$$\text{pNH}_3 = -2.915 + 1/2 \text{pH}$$

$8.675 \leq \text{pH} \leq 9.12$



$$\text{pNH}_3 = -11.59 + 3/2 \text{pH}$$

Si $9.12 \leq \text{pH} \leq 9.2$



$$\text{pNH}_3 = -7.03 + \text{pH}$$

$9.2 \leq \text{pH} \leq 10.74$



$$\text{pNH}_3 = 2.17$$

RESUMEN

Si $\text{pH} \leq 7.69$

$$\text{pNH}_3 = -8.76 + \text{pH}$$

$7.69 \leq \text{pH} \leq 8.675$

$$\text{pNH}_3 = -2.915 + 1/2 \text{pH}$$

$8.675 \leq \text{pH} \leq 9.12$

$$\text{pNH}_3 = -11.59 + 3/2 \text{pH}$$

$9.12 \leq \text{pH} \leq 9.2$

$$\text{pNH}_3 = -7.03 + \text{pH}$$

$$9.2 = \text{pH} = 10.74$$

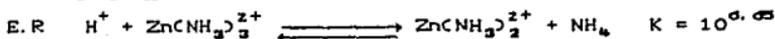
$$\text{pNH}_3 = 2.17$$

Con esta serie de funciones se traza el diagrama número 3.

ESCALAS C, D y F

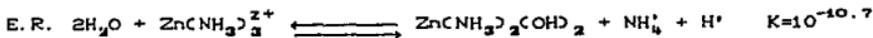
TERCER EQUILIBRIO GENERALIZADO: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^+ \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$

SI $\text{pH} \leq 8.675$



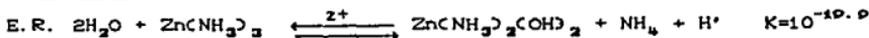
$$\text{pNH}_3 = -6.65 + \text{pH}$$

$8.675 \leq \text{pH} \leq 9.2$



$$\text{pNH}_3 = 10.7 - \text{pH}$$

$\text{pH} \geq 9.2$



$$\text{pNH}_3 = 19.9 - 2\text{pH}$$

RESUMEN

SI $\text{pH} \leq 8.675$

$$\text{pNH}_3 = -6.65 - \text{pH}$$

$8.675 \leq \text{pH} \leq 9.2$

$$\text{pNH}_3 = 10.7 - \text{pH}$$

$\text{pH} \geq 9.2$

$$\text{pNH}_3 = 19.9 - 2\text{pH}$$

Con estas tres funciones se obtiene el diagrama número 4. A.

Ahora se sobreponen los diagramas 3 y 4, nuevamente se observa un punto de cruce a un pH de 8.84 por lo que el anfólito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^+$ también dismuta.

Por esta razón, el equilibrio representativo generalizado a un pH menor o igual a 8.84 es $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3$

SI $\text{pH} \leq 7.69$

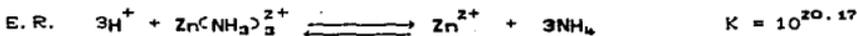
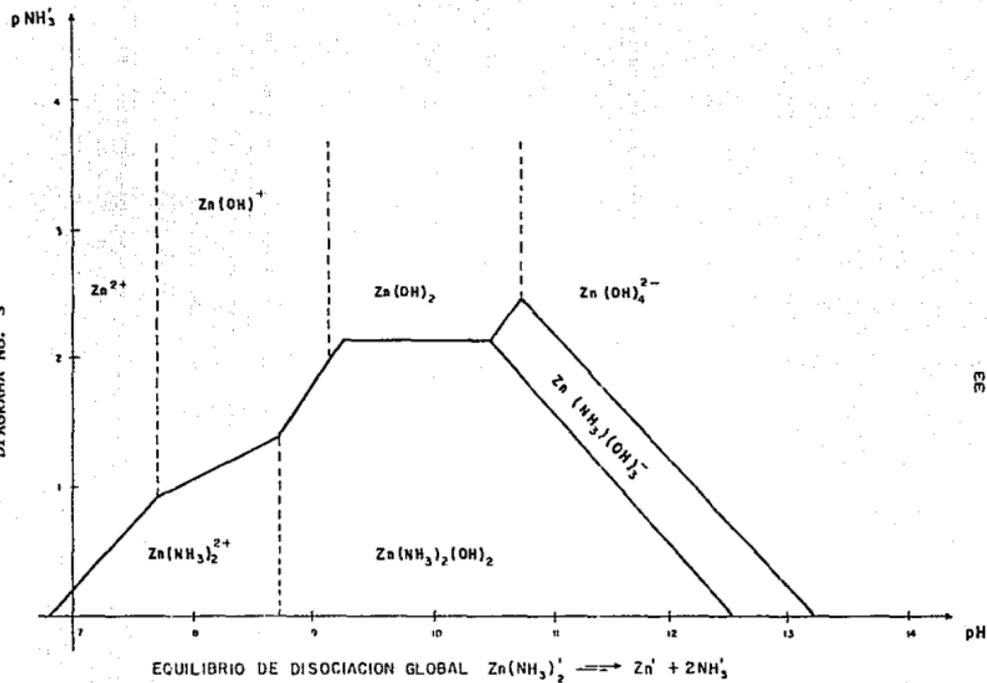
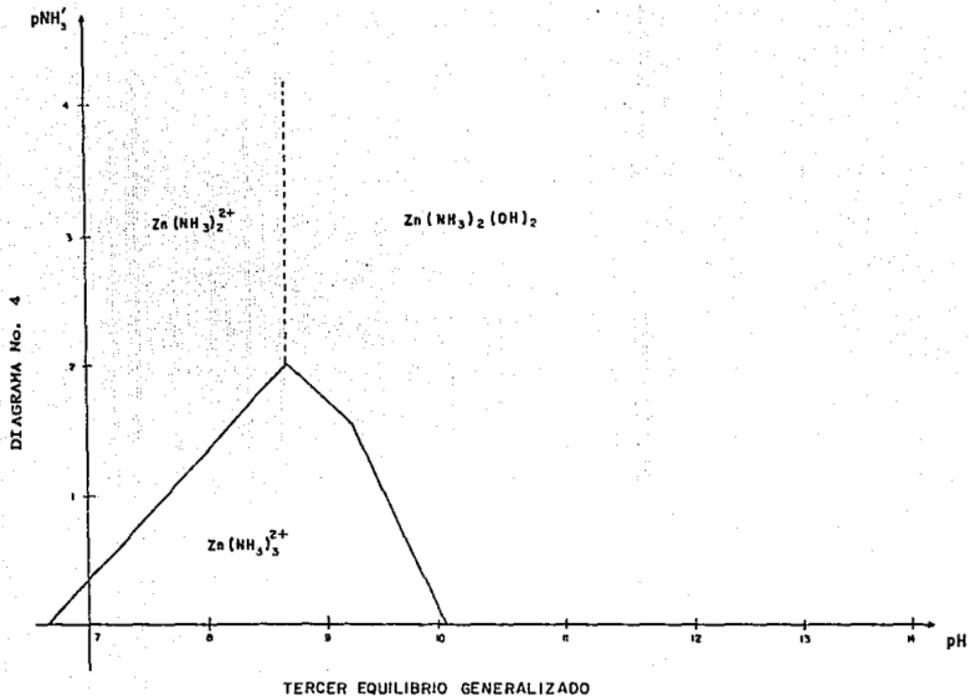


DIAGRAMA No. 3





$$pNH_3^+ = -8.723 + pH.$$

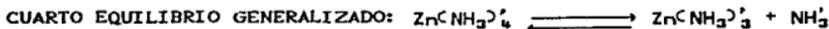
$$7.69 \leq pH \leq 9.12$$



$$pNH_3^+ = -4.18 + \frac{2}{3} pH.$$

Graficando las funciones de estos equilibrios se obtiene el diagrama número 5.

ESCALAS C, D Y F

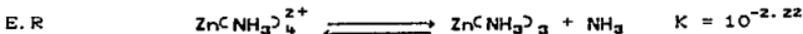


$$SI \quad pH \leq 9.2$$



$$pNH_3^+ = -6.98 + pH$$

$$SI \quad pH \geq 9.2$$



$$pNH_3^+ = 2.22$$

RESUMEN

$$SI \quad pH \leq 9.2$$

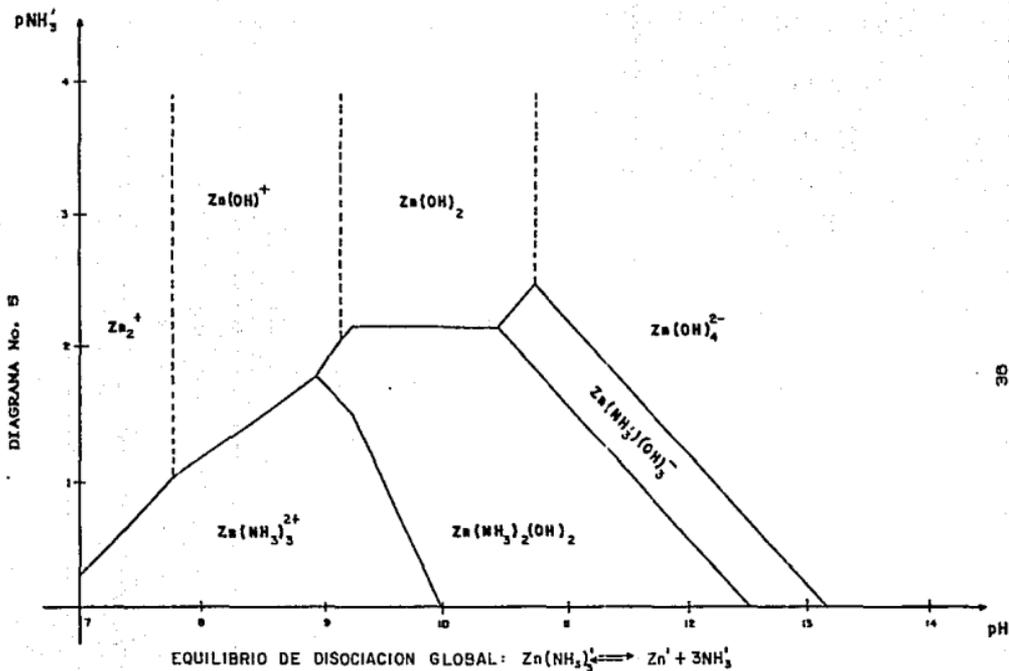
$$pNH_3^+ = -6.98 + pH$$

$$pH \geq 9.2$$

$$pNH_3^+ = 2.22$$

Con estas dos funciones se traza el diagrama número 6, por último al sobreponer los diagramas 5 y 6 se puede estudiar la dismutación del anfolito $Zn(NH_3)_3^{2+}$.

Con la sobreposición de éstos dos diagramas se observa más de un punto de cruce por lo que los equilibrios representativos en esa zona son más complejos que los estudiados al principio; por esta razón, y dado que la currícula de las asignaturas a nivel licenciatura no



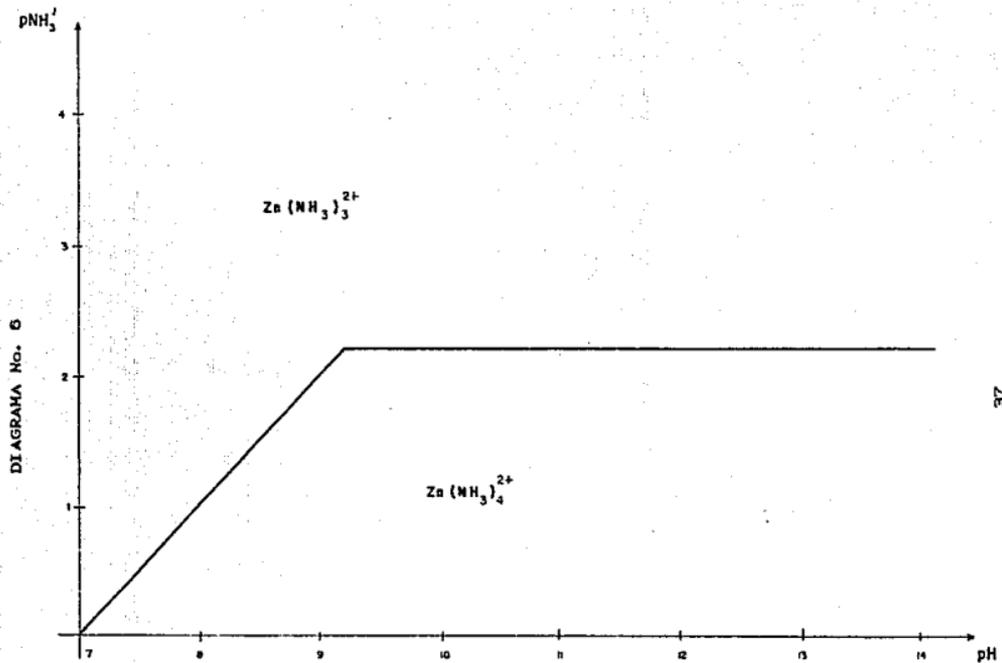


DIAGRAMA No. 6

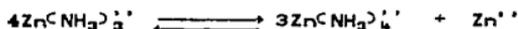
DIAGRAMA CORRESPONDIENTE AL CUARTO EQUILIBRIO GENERALIZADO .

cubren estos estudios, se presenta este trabajo de forma simplificada útil solo para cubrir las necesidades del estudio de la valoración realizada.

Si el $\text{pH} \geq 8.84$, el equilibrio representativo de dismutación es:



Y si $\text{pH} \leq 8.84$ el equilibrio representativo de dismutación es:

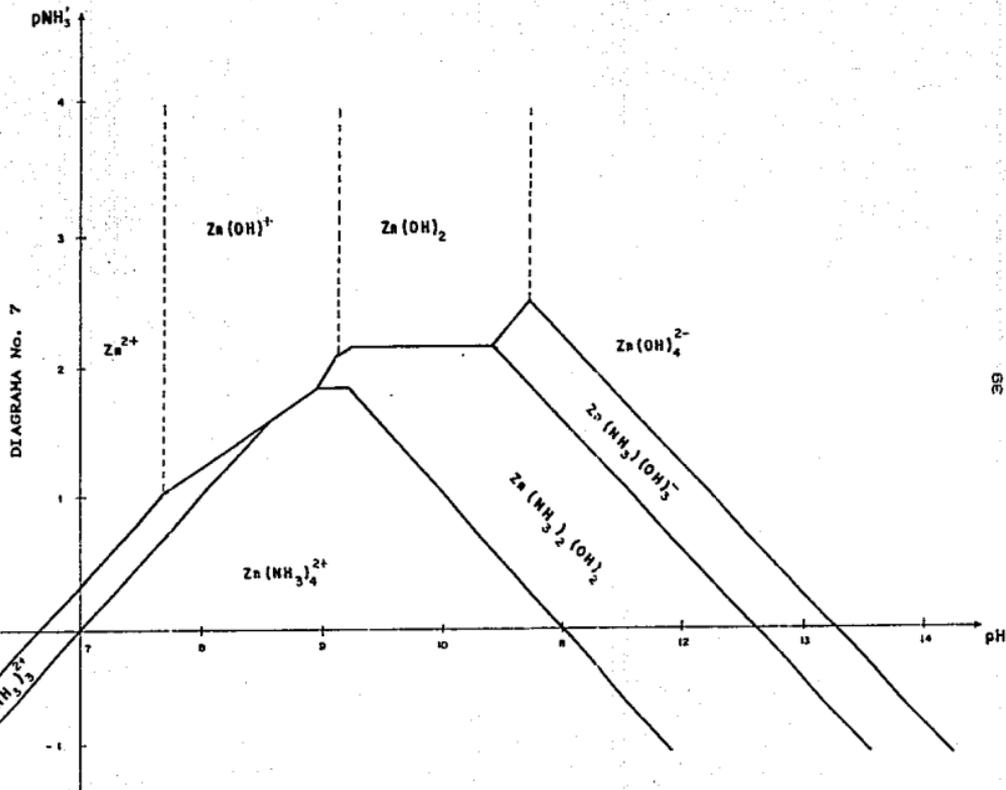


Por lo tanto se puede demostrar que si el $\text{pH} \geq 8.84$ la constante de dismutación bicondicional representativa es mayor que 1 y el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ no puede predominar.

En el otro intervalo de pH se observa un punto de cruce a un pH de 8.66 por lo que si $8.66 \leq \text{pH} \leq 8.84$ el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ tampoco puede predominar porque la constante de dismutación es mayor que la unidad. Así el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ solo puede predominar en un intervalo de $\text{pH} \leq 8.66$.

De esta manera en el intervalo de pH: $8.66 \leq \text{pH} \leq 8.84$ debe graficarse la función correspondiente al equilibrio global que se da enseguida: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$ y en el intervalo $8.84 \leq \text{pH}$ debe graficarse la función correspondiente al equilibrio global que se da enseguida: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2\text{NH}_3$.

De esta forma, se obtiene el diagrama de zonas de predominio pNH_3 contra pH para las especies de Zn^{2+} (diagrama número 7).



3.2.- CONSTRUCCION DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO

pZn^{2+} / pH A pNH_3 CONSTANTE.

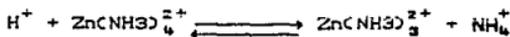
Considerando el diagrama de zonas de predominio número 7, se elabora una nueva escala de existencia de predominio para Zn^{2+} (especie generalizada de Zn en función del pH y pNH_3') con la finalidad de trazar el diagrama de Zn^{2+} vs pH.

En el diagrama 7 se traza una línea recta paralela al eje de las abscisas a un pNH_3' igual a 0.146 M y considerando las funciones donde se intersecta esta línea se despeja el pH, sustituyendo en cada una de estas el valor de pNH_3' impuesto. Las funciones utilizadas corresponden al equilibrio químico necesario para pasar de una especie a otra.



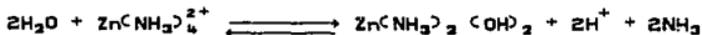
$$pNH_3' = -8.723 + pH,$$

$$pH = 8.889$$



$$pNH_3' = -8.98 + pH$$

$$pH = 7.128$$



$$pNH_3' = 12.89 - pH$$

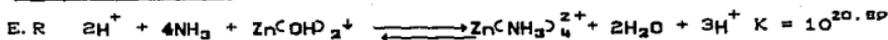
$$pH = 12.44$$



$$pNH_3' = 13.24 - pH$$

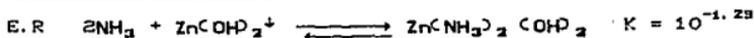
$$pH = 13.093$$

$$9.2 \leq \text{pH} \leq 10.913$$



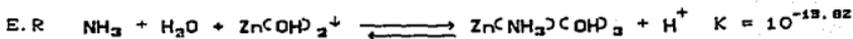
$$\text{pZn}'' = 20.89 + 4\text{pNH}_3 + 2\text{pH}$$

$$10.913 \leq \text{pH} \leq 12.443$$



$$\text{pZn}'' = 1.23 + 2\text{pNH}_3$$

$$12.443 \leq \text{pH} \leq 13.093$$



$$\text{pZn}'' = 13.82 + \text{pNH}_3 - \text{pH}$$

$$\text{pH} \geq 13.093$$

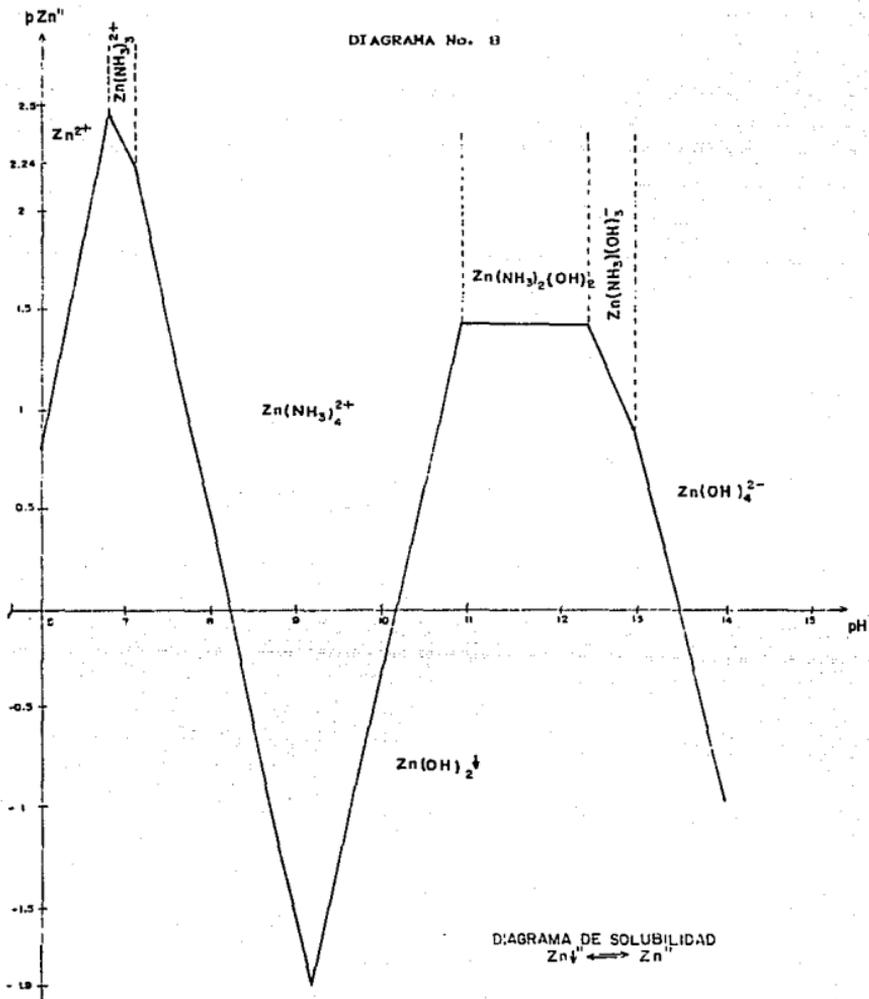


$$\text{pZn}'' = 27.06 - 2\text{pH}$$

RESUMEN

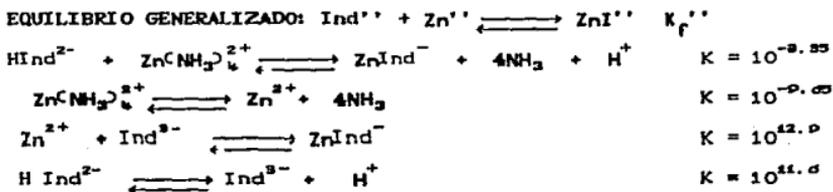
SI	$\text{pH} \leq 6.869$	$\text{pZn}'' = -11.24 + 2\text{pH}$
	$6.869 \leq \text{pH} \leq 7.126$	$\text{pZn}'' = 8.93 + 3\text{pNH}_3' - \text{pH}$
	$7.126 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{pZn}'' = 15.91 + 4\text{pNH}_3' - 2\text{pH}$
	$9.2 \leq \text{pH} \leq 10.913$	$\text{pZn}'' = 20.89 + 4\text{pNH}_3 + 2\text{pH}$
	$10.913 \leq \text{pH} \leq 12.443$	$\text{pZn}'' = 1.23 + 2\text{pNH}_3$
	$12.443 \leq \text{pH} \leq 13.093$	$\text{pZn}'' = 13.82 + \text{pNH}_3 - \text{pH}$
	$\text{pH} \geq 13.093$	$\text{pZn}'' = 27.06 - 2\text{pH}$

De esta forma, con las funciones correspondientes a cada uno de los equilibrios representativos anteriores se elabora un nuevo diagrama de zonas de predominio (diagrama No. 8), en el que se grafica pZn'' vs pH con el fin de demostrar cual es la especie que predomina al pNH_3 y pH impuestos.



La elaboración del siguiente diagrama permite darnos una idea de la concentración necesaria que debe tener el indicador utilizado para detectar el punto de equivalencia de la valoración de cinc con EDTA para obtener un cambio de coloración mejor definido.

3.3.- CONSTRUCCION DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL INDICADOR NEGRO DE ERICROMO T.



$$10 = \frac{[\text{ZnI}^-] [\text{NH}_3]^4 [\text{H}^+]}{[\text{HI}^{2-}] [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$$

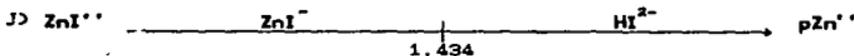
$$\frac{10}{[\text{NH}_3]^4 [\text{H}^+]} = \frac{[\text{ZnI}^-]}{[\text{HI}^{2-}] [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$$

Si $[\text{ZnI}^-] = [\text{HI}^{2-}]$

$[\text{NH}_3] = 10^{0.445}$

$[\text{H}^+] = 10^{-0.2}$

Entonces: $\text{pZn}'' = \log K_f'' = 1.434$

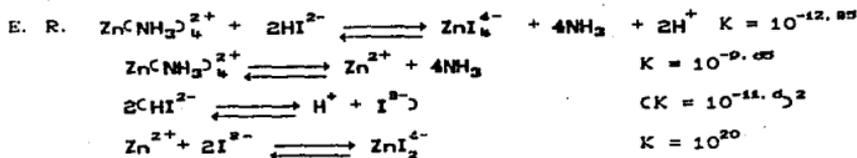


$-\text{Log IC}_{\text{Ind}} = 3.266 + \text{pZn}''$

Si $pZn'' = 0$ entonces $-\log. IC_{ind} = 3.286$

Si $pZn'' = 1.434$ entonces $-\log. IC_{ind.} = 4.7.$

Si $pZn'' \geq 1.434$

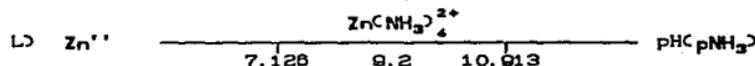


$$\frac{10^{-12.85}}{(NH_3)^4 [H^+]^2} = \frac{[ZnI_2]}{[Zn^{2+}] [Zn(CNH_3)_4^{2+}]^2}$$

$$10^{6.134} = \frac{[ZnI_2]}{[HI]^2 [Zn'']} \quad \text{por lo tanto } 10^{6.134} = 1/E_{ind.} C Zn''$$

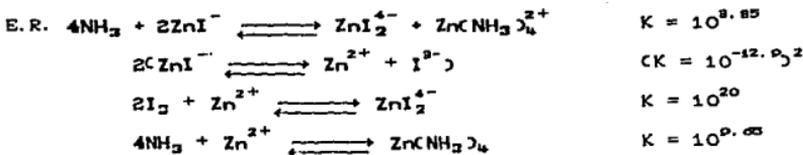
$$-\log IIC_{ind} = 6.134 - pZn.$$

Si $pZn'' = 3$ entonces $-\log IIC_{ind.} = 3.134.$



Se consideran las tres escalas anteriores y el equilibrio generalizado: $ZnI'' \rightleftharpoons ZnI + Zn''$ para elaborar el diagrama de zonas de predominio para el indicador negro de eriocromo T con Zn.

Si $pZn'' \leq 1.434$



$$10 = \frac{[ZnI_2^{4-}][Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[ZnI^-]^2}$$

$$10^{9.85} (10^{-0.146})^4 = \frac{[ZnI_2][Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[ZnI^-]^2}$$

Si $[ZnI_2] = [ZnI^-]^2$

$$10^{9.85} = \frac{[ZnI^-]}{C} \quad \text{entonces } I/\%C_{\text{Ind.}} = 10^{9.85} / [ZnI^-]$$

3.4. - ESTUDIO TEORICO DE LA VALORACION

Con base en el diagrama de zonas de predominio número 8, se puede observar que la especie que predomina bajo las condiciones de trabajo impuestas es $Zn(NH_3)_4^{2+}$ por lo que la reacción de valoración se plantea de la siguiente manera:



Al tomar en cuenta que $[H] = 10^{-9.2}$ y que $[NH_3] = 10^{-0.146}$ se calcula una constante bicondicional para la reacción, quedando ahora como:

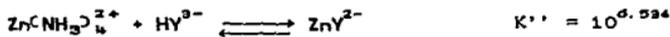


DIAGRAMA No. 9

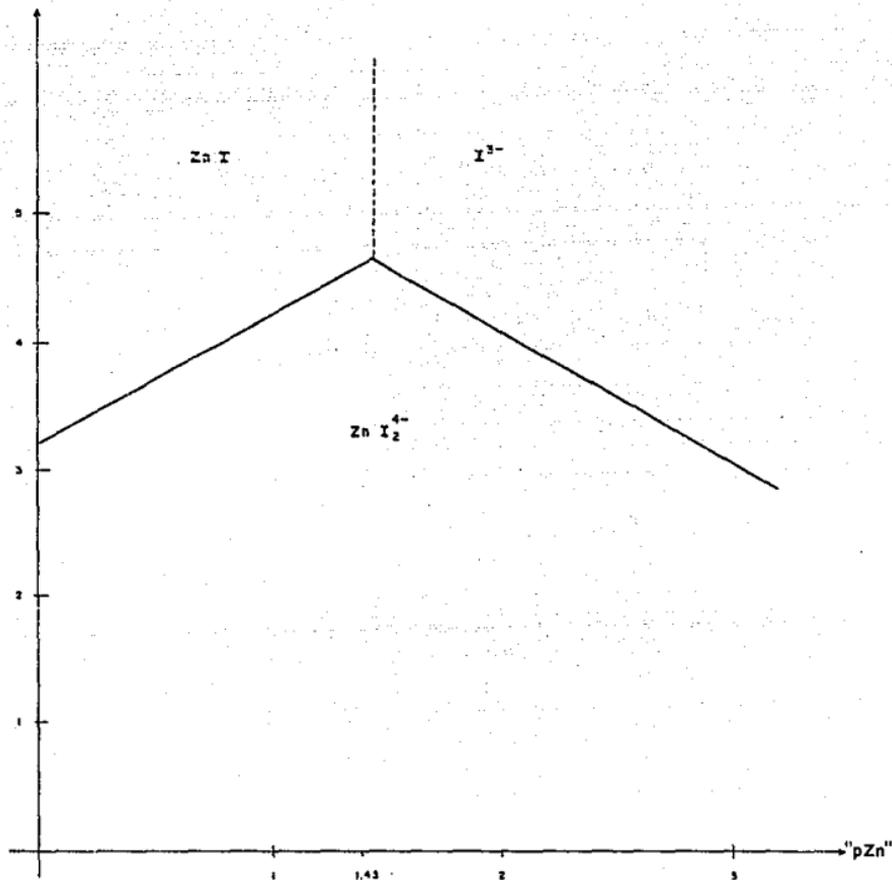


DIAGRAMA CORRESPONDIENTE AL INDICADOR NET A pNH_3 Y pH IMPUESTOS.

Inc.	$V_0 C_0$		
Add.		$ZV C_0$	
APE.	$\frac{C_0(V_0 - ZV + V_0)}{V_T}$	$\frac{V_0 C_0}{V_T}$	$\frac{C(ZV - \xi V_0) C_0}{V_T}$
PE.	$\frac{V_0 C_0}{V_T}$	$\frac{\xi V_0 C_0}{V_T}$	$\frac{C(1 - \xi) V_0 C_0}{V_T}$
DPE	$\frac{\xi V_0 C_0}{V_T}$	$\frac{C(ZV - V_0 + \xi V_0) C_0}{V_T}$	$\frac{C(1 - \xi) V_0 C_0}{V_T}$

En donde:

C_0 = Concentración inicial de $Zn(NH_3)_4^{2+}$

V_0 = Volumen inicial de la alícuota

V = Volumen de titulación agregado

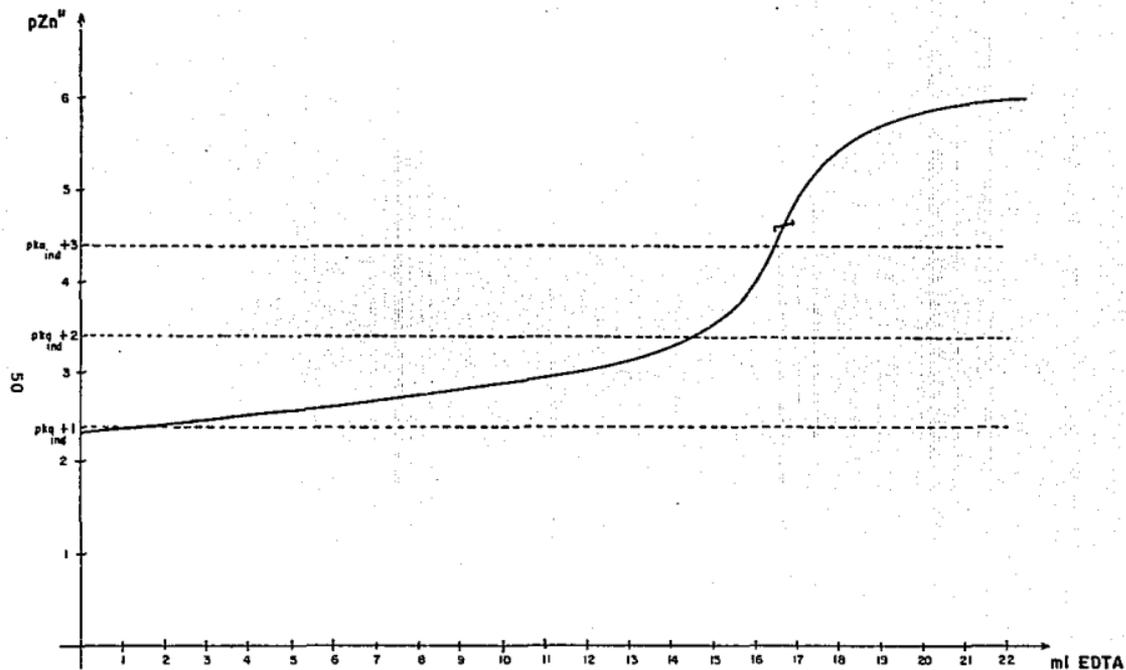
V_T = $V_0 + V$

ξ = Fracción de reactante que queda sin reaccionar

TABLA V
 DATOS TEORICOS PARA LA CONSTRUCCION
 DE LA CURVA DE VALORACION NO. I

V CEDTAJ	V (TOTAL)	pZn'
0.00	35.00	2.37
1.00	36.00	2.40
2.00	36.00	2.40
3.00	38.00	2.49
4.00	39.00	2.53
5.00	40.00	2.58
6.00	41.00	2.63
7.00	42.00	2.68
8.00	43.00	2.74
9.00	44.00	2.80
10.00	45.00	2.87
11.00	46.00	2.95
12.00	47.00	3.05
14.00	49.00	3.31
16.00	51.00	3.93
16.58	51.58	4.54
18.00	53.00	5.43
19.00	54.00	5.58
20.00	55.00	5.83

VALORACION DE Zn CON EDTA No. 1



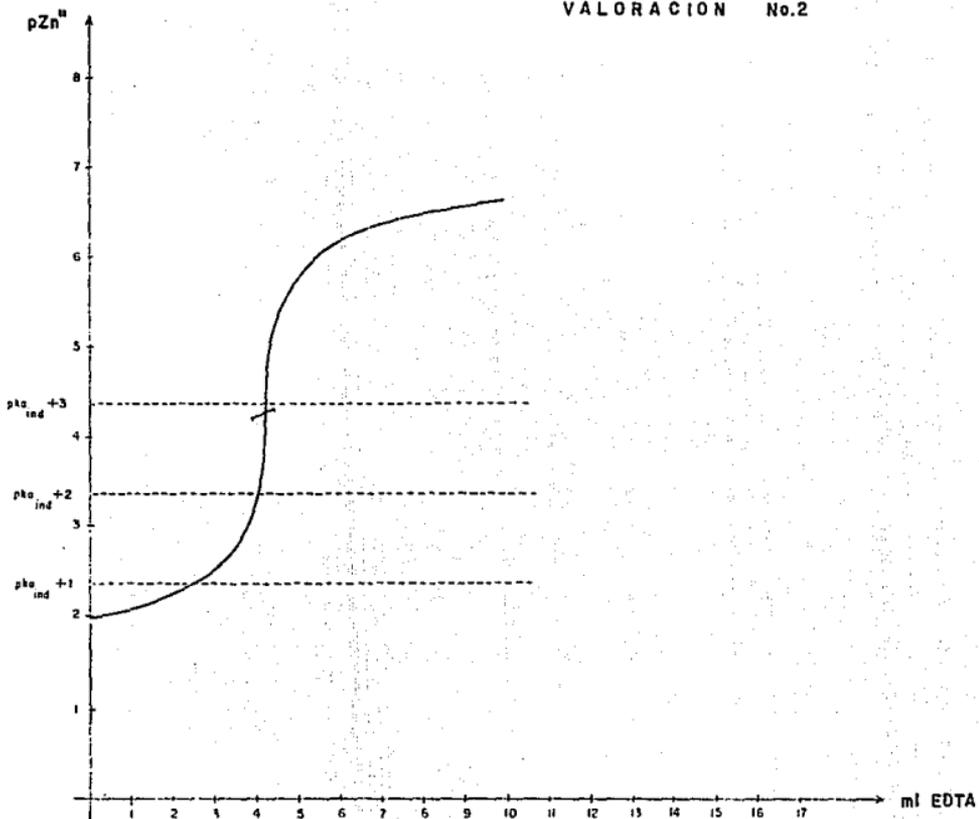
VALORACION CON EDTA 0.0088M, CANTIDAD DE MUESTRA 0.19, pH=9.2, pNH₃ = 0.146m

TABLA VI

DATOS TEORICOS PARA LA CONSTRUCCION
DE LA CURVA DE VALORACION NO. 2

V CEDTA)	V (TOTAL)	pZn' "
0.00	35.00	1.98
1.00	36.00	2.11
1.50	36.50	2.20
2.00	37.00	2.28
2.50	37.50	2.40
3.00	38.00	2.56
3.50	38.50	2.80
3.90	38.90	3.18
4.17	39.17	4.28
4.50	39.50	5.41
5.00	40.00	5.82
6.00	41.00	6.17
7.00	42.00	6.36
8.00	43.00	6.49
9.00	44.00	6.59
10.00	45.00	6.67

VALORACION No.2



52

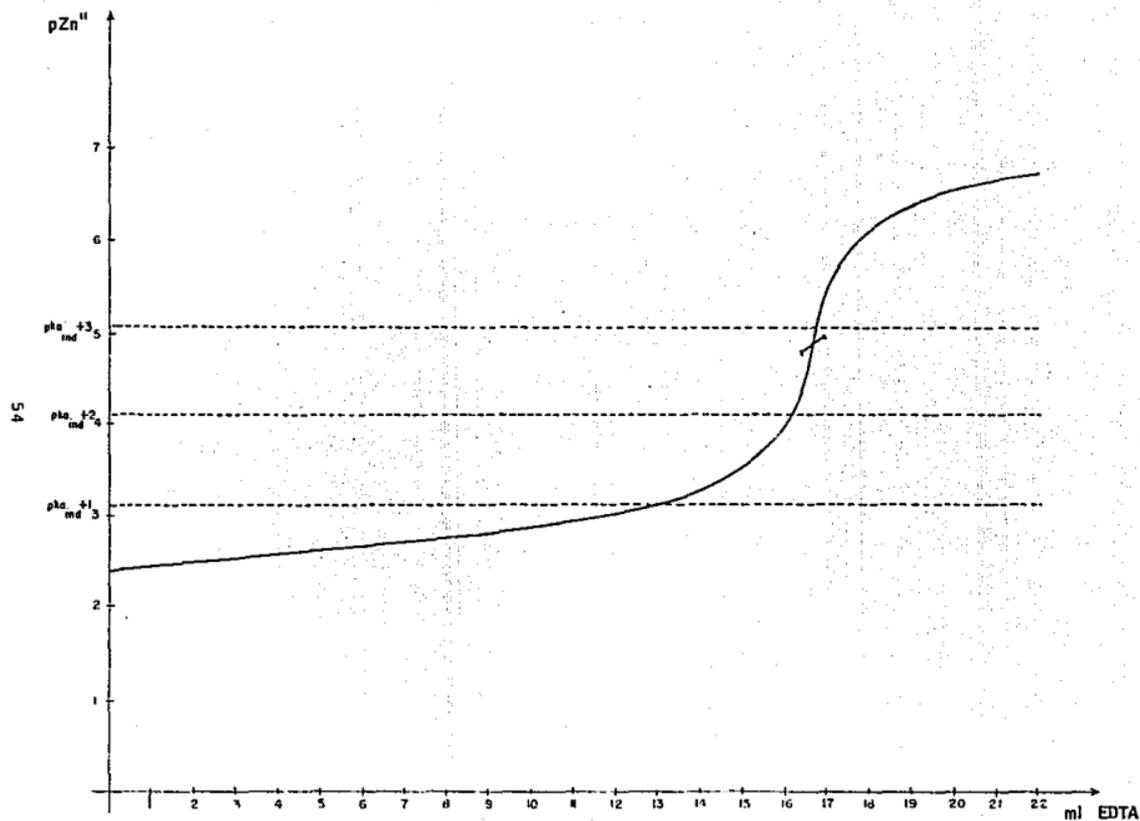
VALORACION DE Zn CON EDTA 0.0088 m, CANTIDAD DE MUESTRA 0.250g, $pH = 9.2$, $pNH_3 = 0.146\ m$

TABLA VII

DATOS TEORICOS PARA LA CONSTRUCCION
DE LA CURVA DE VALORACION NO. 3

V CEDTAD	V CTOTALD	pZn ⁺
0.00	37.00	2.40
2.00	39.00	2.48
4.00	41.00	2.56
6.00	43.00	2.66
8.00	45.00	2.77
10.00	47.00	2.90
12.00	49.00	3.03
14.00	51.00	3.33
15.00	52.00	3.55
15.50	52.50	3.71
16.00	53.00	4.89
17.00	54.00	5.53
18.00	55.00	6.13
19.00	56.00	6.37
20.00	57.00	6.53
21.00	58.00	6.64
22.00	59.00	6.73

VALORACION No. 3



VALORACION DE Zn CON EDTA 0.0036M, CANTIDAD DE MUESTRA 0.19, pH = 9.6, $pNH_3 = 0.170$

TABLA VIII

DATOS TEORICOS PARA LA CONSTRUCCION
DE LA CURVA DE VALORACION NO. 4

V CEDTAJ	V CTOTALJ	pZn''
0.00	37.00	2.00
1.00	38.00	2.13
2.00	39.00	2.30
2.50	39.50	2.42
3.00	40.00	2.58
3.50	40.50	2.83
4.00	41.00	3.40
4.18	41.18	4.84
4.50	41.50	6.10
5.50	42.50	6.72
6.50	43.50	6.97
7.50	44.50	7.12
9.00	46.00	7.29
10.00	47.00	7.37

VALORACION No. 4

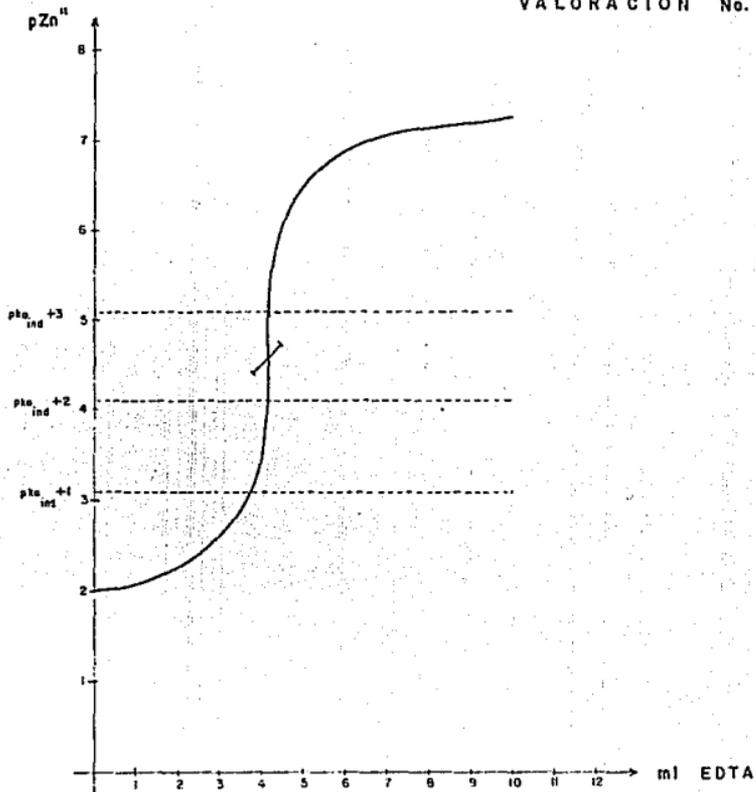
VALORACION DE Zn CON EDTA 0.0088 m, CANTIDAD DE MUESTRA 0.250g, pH=9.8, $pNH_3=0.170$

TABLA IX

DATOS TEORICOS PARA LA CONSTRUCCION
DE LA CURVA DE VALORACION NO. 5

V CEDTA)	V CTOTAL)	pZn''
0.00	37.00	2.40
2.00	39.00	2.48
4.00	41.00	2.56
6.00	43.00	2.66
8.00	45.00	2.77
10.00	47.00	2.90
12.00	49.00	2.07
14.00	51.00	3.33
15.00	52.00	3.55
15.50	52.50	3.71
16.00	53.00	3.95
16.60	53.60	4.80
17.50	54.50	5.92
18.00	55.00	6.13
20.00	57.00	6.53
22.00	59.00	6.73

VALORACION No. 5

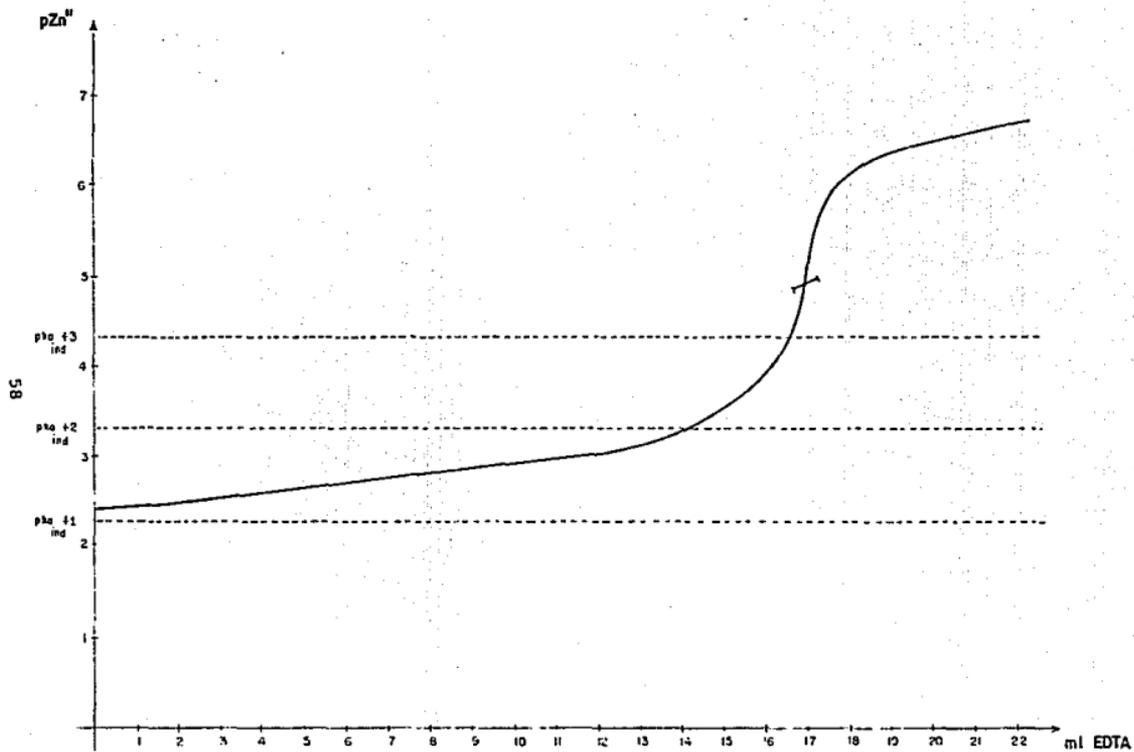
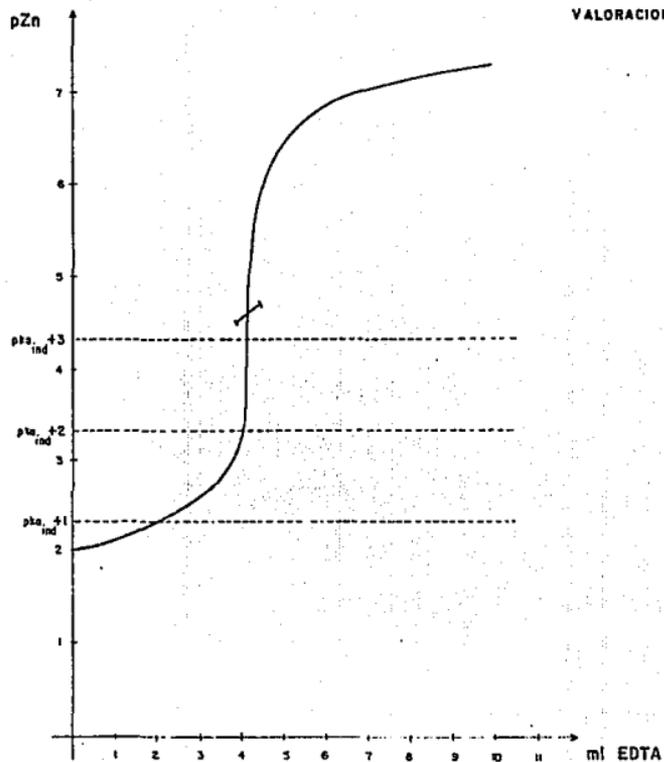
VALORACION DE Zn CON EDTA 0.0088m, CANTIDAD DE MUESTRA 0.19, $pH=9.00$, $pNH_3=0.170$

TABLA X

DATOS TEORICOS PARA LA CONSTRUCCION
DE LA CURVA DE VALORACION NO. 6

V (CEDTA)	V (TOTAL)	pZn''
0.00	37.00	2.00
1.00	38.00	2.13
1.50	38.50	2.21
2.00	39.00	2.30
2.50	39.50	2.42
3.00	40.00	2.57
3.50	40.50	2.81
4.00	41.00	3.36
4.10	41.10	4.63
4.30	41.30	5.60
4.50	41.50	6.08
5.00	42.00	6.50
5.50	42.50	6.70
6.00	43.00	6.86
7.00	44.00	7.05
8.00	45.00	7.10
9.00	45.00	7.28
10.00	47.00	7.36



VALORACION DE Zn CON EDTA 0.088 M, CANTIDAD DE MUESTRA 0.250, pH=9.0, pNa 350.170

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1.- PROCEDIMIENTO DE CINCADO EN FRIO Y OBTENCION DEL LODO

Un alambre de cinc de aproximadamente 2 mm de diámetro se introduce en un sable, cuyo extremo está a una temperatura suficientemente elevada para fundirlo, al soplar aire por el espiral de este cinc se pulveriza sobre la superficie de el objeto que desea recubrir.

Las partículas que no logran incrustarse, quedan flotando y posteriormente se recolectan con una cortina de vapor, que se encuentra en la parte inferior del sistema de depositación y se colectan en charolas, mismas que se introducen en las estufas para secar los residuos a una temperatura de aproximadamente 120-130°C. El material seco se criba por una malla del número 10 con la finalidad de:

- a) Quitar partículas extrañas del material
- b) El material demasiado grueso que pudiera dañar el molino

Una vez seco y cribado el residuo, se introduce al molino de martillos y se muele a la malla deseada (200 y 325 mallas con un 5% en gruesos).

Terminada la operación anterior, el residuo pulverizado se introduce en bolsas de polietileno, estas se rotulan con el nombre de residuo, peso, fecha y lote; estas bolsas a su vez, se guardan en sacos de papel y se mandan a un almacén especial de la fábrica.

4.2.- CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA

La muestra obtenida es un sólido en forma de polvo fino, color gris oscuro.

4.3.- ANALISIS CUALITATIVO

Para la realización del análisis cualitativo se utilizaron dos aparatos:

Espectrografo de emisión atómica, de detección fotográfica con electrodos de grafito, de corriente alterna tipo arco.

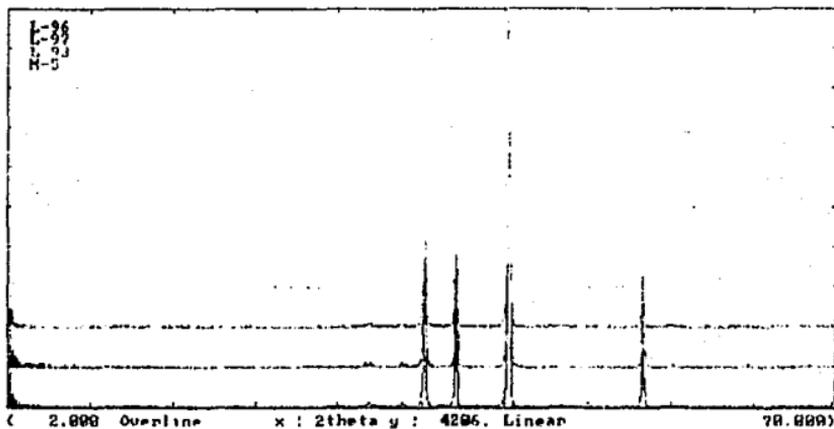
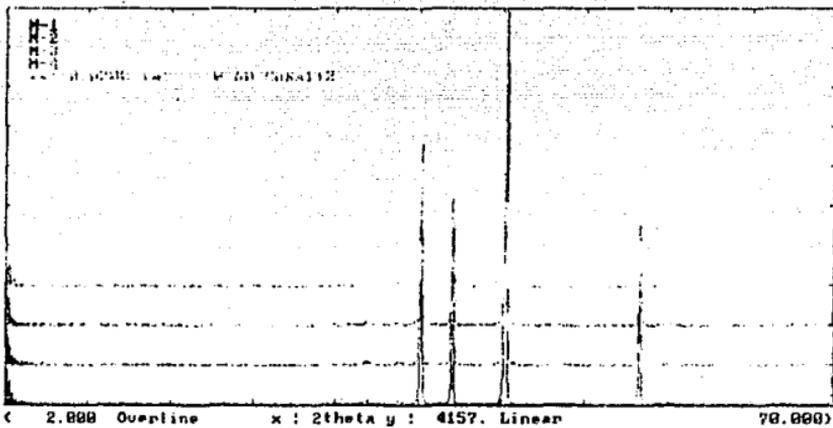
Difractómetro de rayos X, modelo D-5000 Marca Siemens. Las condiciones de operación son las siguientes:

Voltaje del tubo de rayos X, 30 KV

Voltaje del detector, 800 V

Corriente del tubo, 20 mA

A continuación se anexan los difractogramas obtenidos como resultado de este análisis.



L-93 = M-6, L-96 = M-9 y L-97 = M-10

4.4. - ANALISIS CUANTITATIVO

4.4.1. - De cada una de las diez muestras de lodo se hicieron dos pesadas: una de 0.1 g. y otra de 0.250 g., cada muestra así obtenida se colocó en un vaso de precipitados de 250 ml. y se les agregó 5 ml. de HCl concentrado. Hecho esto, los vasos se taparon con un vidrio de reloj, se colocaron en una parrilla eléctrica y se calentaron hasta casi sequedad; esto es lo que se llama un ataque por vía ácida. Tiene por finalidad disolver la muestra.

4.4.2. - Posteriormente con una piseta con agua destilada, se lavaron las paredes del vaso y el vidrio de reloj, estas muestras se vaciaron en matraces de 100 ml. y se aforaron con agua destilada.

4.4.3. - De cada una de las soluciones así preparadas, se tomaron tres alícuotas de 10 ml., se les agregó 25 ml. de amortiguador previamente preparado a partir de cloruro de amonio, hidróxido de amonio, indicador negro de ericromo T y se efectuaron las titulaciones con EDTA de concentración 0.0088 N. para las muestras de 0.250 g. y 0.0088 N. para las de 0.1 g. La concentración del EDTA se determinó mediante un patrón primario de cinc.

4.5. - RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DE LA VALORACION DE Zn
CON EDTA

TABLA XI

CONCENTRACIONES DE CINC EN PORCENTAJE CALCULADAS PARA CADA UNA DE
LAS VALORACIONES

VALORACION No.	CONDICIONES DE TRABAJO	CONCENTRACION DE Zn EN PORCIENTO
1	EDTA 0.0088M ALICUOTA 10ml. MUESTRA 0.1g. AMORTIGUADOR 25 ml. INDICADOR NET 10^{-5} M, 2ml. pH = 9.2 pNH ₃ = 0.146	96.17
2	EDTA 0.0088M ALICUOTA 10ml. MUESTRA 0.250g. AMORTIGUADOR 25 ml. INDICADOR NET 10^{-5} M, 2ml. pH = 9.2 pNH ₃ = 0.146	98.61
3	EDTA 0.0088M ALICUOTA 10ml. MUESTRA 0.1g. AMORTIGUADOR 25 ml. INDICADOR NET 10^{-5} M, 2ml. pH = 9.8 pNH ₃ = 0.170	96.09
4	EDTA 0.0088M ALICUOTA 10ml. MUESTRA 0.250g. AMORTIGUADOR 25 ml. INDICADOR NET 10^{-5} M, 2ml. pH = 9.8 pNH ₃ = 0.170	97.22

CONTINUACION DE LA TABLA XI

VALORACION No.	CONDICIONES DE TRABAJO	CONCENTRACION DE Zn EN PORCIENTO
5	EDTA 0.0088M ALICUOTA 10ml. MUESTRA 0.1g. AMORTIGUADOR 25 ml. INDICADOR NET 10^{-2} M, 2ml. pH = 9.00 $pNH_3 = 0.170$	96.11
6	EDTA 0.0088M ALICUOTA 10ml. MUESTRA 0.250g. AMORTIGUADOR 25 ml. INDICADOR NET 10^{-2} M, 2ml. pH = 9.00 $pNH_3 = 0.170$	96.84

4.6.- VALIDACION DE METODO VOLUMETRICO

Un límite de confianza está definido por la siguiente ecuación:

$$LC = X \pm tS / n$$

En donde:

X = media calculada

t = t de student

S = desviación estandar

n = número de datos utilizados

El límite de confianza es un intervalo bien definido en el que se puede estimar el verdadero valor de la media de una población determinada.

Cuando se toma la decisión de aceptar o rechazar un resultado se corre el riesgo de que nuestra decisión sea equivocada y pueden darse dos casos:

- 1) Riesgo, designado por α , de despreciar un buen resultado.
- 2) Riesgo, designado por β , de aceptar uno erróneo.

Estableciendo los límites de confianza, se puede evitar este error un gran porcentaje de veces.⁽⁸⁾ En los límites de confianza que se calculan a continuación se ha designado un grado de confianza del 95%.

TABLA XII

MUESTRA LOS LIMITES DE CONFIANZA OBTENIDOS PARA CADA VALORACION
REALIZADA

VALORACION	LIMITE DE CONFIANZA AL 95%
<p>#1 pH = 9.2 $pNH_3 = 0.146$ EDTA = 0.0088 M MUESTRA = 0.1 g.</p>	<p>LC = 95.58 - 95.15</p>
<p>#2 pH = 9.2 $pNH_3 = 0.146$ EDTA = 0.088 M MUESTRA = 0.250 g.</p>	<p>LC = 96.72 - 95.40</p>
<p>#3 pH = 9.8 $pNH_3 = 0.170$ EDTA = 0.0088 M MUESTRA = 0.1 g.</p>	<p>LC = 96.14 - 95.59</p>
<p>#4 pH = 9.8 $pNH_3 = 0.170$ EDTA = 0.088 M MUESTRA = 0.250 g.</p>	<p>LC = 96.73 - 95.78</p>
<p>#5 pH = 9.0 $pNH_3 = 0.170$ EDTA = 0.0088 M MUESTRA = 0.1 g.</p>	<p>LC = 96.35 - 95.74</p>
<p>#6 pH = 9.0 $pNH_3 = 0.170$ EDTA = 0.088 M MUESTRA = 0.250 g.</p>	<p>LC = 97.02 - 96.05</p>

4.6.1.- CALCULO DE LOS ERRORES DE VALORACION

En la ecuación de pZn^{**} (antes del punto de equivalencia) se despeja V.

$$\begin{aligned}
 APE \quad pZn^{**} &= -\log [CoVo - ZVCo / Va + V] \\
 10^{-x} &= CoVo - ZVCo / Va + V \\
 10^{-x} Va + 10^{-x} V &= CoVo - ZVCo \\
 10^{-x} V + ZVCo &= CoVo - 10^{-x} Va \\
 V [10^{-x} + ZCo] &= CoVo - 10^{-x} Va \\
 V &= CoVo - 10^{-x} Va + 10^{-x} / 10^{-x} + ZCo
 \end{aligned}$$

En donde:

Co = Concentración inicial de la especie por titular.

Vo = Volumen de la alicuota.

V = Volumen agragdo de titulante.

Z = C_x / Co

C_x = Concentración de EDTA.

Va = Volumen de la alicuota más volumen de amortiguador, más ml. de indicador.

El porcentaje del error de la valoración se define como:

$$\%E = [V - V_{FE} / V_{FE}] \times 100$$

En esta ecuación V es el volumen despejado de pZn^{**} y V_{FE} es el volumen del punto de equivalencia.

TABLA XIII
ERRORES DE VALORACION

#	VALORACION	E C U A C I O N	ERROR %
1	EDTA = 0.0088 M MUESTRA = 0.1 g pNH = 0.146 pH = 9.2	$pZn^{++} = \log K'' = 1.434$	
		1.434 + 1 UNIDAD	91.73
		1.434 + 2 UNIDADES	12.05
		1.434 + 3 UNIDADES	-0.78
2	EDTA = 0.088 M MUESTRA = 0.250 g pNH = 0.146 pH = 9.2	1.434 + 1 UNIDAD	-37.51
		1.434 + 2 UNIDADES	-3.58
		1.134 + 3 UNIDADES	0.05
		$pZn^{++} = \log K'' = 2.13$	
3	EDTA = 0.0088 M MUESTRA = 0.1 g pNH = 0.146 pH = 9.8	2.13 + 1 UNIDAD	-24.82
		2.13 + 2 UNIDADES	2.31
		2.13 + 3 UNIDADES	0.05
4	EDTA = 0.088 M MUESTRA = 0.250 g pNH = 0.170 pH = 9.8	2.13 + 1 UNIDAD	-8.16
		2.13 + 2 UNIDADES	-0.73
		2.13 + 3 UNIDADES	0.01
5	EDTA = 0.0088 M MUESTRA = 0.1 g pNH = 0.170 pH = 9.00	$pZn^{++} = \log K'' = 1.33$	
		1.33 + 1 UNIDAD	100
		1.33 + 2 UNIDADES	-16.43
		1.33 + 3 UNIDADES	-1.84
6	EDTA = 0.088 M MUESTRA = 0.250 g pNH = 0.170 pH = 9.00	1.33 + 1 UNIDAD	-49.44
		1.33 + 2 UNIDADES	-4.93
		1.33 + 3 UNIDADES	-0.24

5. - DISCUSION DE RESULTADOS

5.1.- Mediante espectroscopia de emisión atómica se pudo demostrar la presencia de cinc en la muestra.

5.2.- El difractograma obtenido mediante difracción de rayos X, confirma que el cinc se encuentra en estado metálico y no como óxido de cinc ya que cada una de las señales registradas en el difractograma, corresponden exactamente a las producidas por el patron de cinc utilizado.

5.3.- Con base en las curvas de valoración trazadas se puede observar lo siguiente:

Experimentalmente la valoración número 1 es diferente a todas las demás por deficiencia en el uso del indicador.

La valoración número 5 es diferente por exceso en el funcionamiento del indicador, considerando como referencia el pKa del indicador.

La valoración que se recomienda es la número 4, en la que el pH es igual a 9.8, el pNH_3 es igual 0.170 y la cantidad de muestra es de 0.250 g., ya que el error de valoración es el más pequeño respecto a todos los demás calculados.

Los resultados experimentales para las valoraciones 2 y 5 no son fáciles de explicar, estos podrían deberse a diferentes causas:

- a) A que el color azul del indicador NET pierde sus tintes rojos cuando $[\text{NET}] / [\text{NET-Zn}] \geq 1\ 000\text{-Zn} \geq 1\ 000$

- b) A la presencia de otras especies no encontradas en la literatura. literatura.
- c) A que el valor de las constantes de equilibrio reportadas en las tablas utilizadas en el desarrollo del estudio teórico tienen una desviación grande.
- d) A mayor cantidad de muestra el error de valoración es menor bajo las mismas condiciones de trabajo.

5.4.- El trabajo presenta de una manera detallada la elaboración de diagramas de zonas de predominio para realizar un estudio teórico de un sistema en solución acuosa. Este puede servir de base para otros sistemas de estudio similar.

6. - CONCLUSIONES

a) El análisis cuantitativo realizado permitió conocer la concentración de cinc en la muestra de lodo. Esta concentración es tan grande que se recomienda su reutilización en otros procesos.

b) Los diagramas de zonas de predominio son una base fundamental para encontrar las condiciones óptimas de trabajo en sistemas acuosos.

c) Los factores que se deben tomar en cuenta considerando los estudios teórico y estadístico para determinar el sistema de estudio son:

- Cantidad de muestra.
- Concentración del amortiguador.
- Concentración del indicador.
- pH.
- Este residuo puede ser utilizado en la industria de las pinturas como pigmento de cinc y como agente reductor en química orgánica.

BIBLIOGRAFIA

1. BABOR, Josep A. y José Ibarz AZNAREZ. Química general moderna. 2da, ed. Barcelona. Marín. 1935. 738-742 p.
2. DILLARD, Clyde R. Química: Reacciones, estructuras y propiedades. México. Fondo Educativo interamericano. 1977. 498, 574 p.
3. EARNSHAW, A. Química de los elementos de transición. México. Ed. El manual moderno. 1977. 116 p.
4. HUTCHINSON, Erick. Química: Los elementos y sus reacciones. 2da, ed. México. Reverté. 1968. 744-746 p.
5. KENNETH, D. Galey y Kennet W. WHITTEN. Química general. México. Interamericana. 1985. 80-83, 248-251 p.
6. MARTELL, R. E. y SMITH, 1975, "CRITICAL STABILITY CONSTANTS". V. 4, Plenum Press, New York. 41 p.
7. PAULING, Linus. Química general. 10^a ed. España. Aguilar. 1980. 503, 516, 523, 525, 556, 568 y 570 p.
8. RUIZ, J. López. Manual de estadística para químicos. España. Alhambra. 1974. 13-17 p.
9. RINGBOM, A. Formación de complejos en química analítica. México. Alhambra. 1979. 416-418 p.

10. SKOOG, Douglas A y Donald M. WEST. Análisis instrumental. 2da. ed. México. Interamericana. 1986. 188-163 p.
11. SKOOG, Douglas A y Donald M. WEST. Química analítica. 4^a, ed. México. Mc. Graw Hill. 1989. 440-444 p.
12. STROBEL, Howard A. Instrumentación química. México. Limusa. 1988. 137-169 p.
13. SILLEN, Lars G. 1954. "Stability Constants of Metal - Ion complexes", Chemical Society, London. 27. 184 p.
14. WOOD, Jesse H. y Charles W. KEENAN. Química general. México. Editorial Harla. 1977. 440-443 p.
15. WILLARD, Hobard H. y Lynne L. MERRIT. Métodos Instrumentales de análisis. México. CECSA. 1973. 287 p.
16. ROJAS, Hernández Alberto e Ignacio G.M. "Los diagramas de zonas de predominio", Contactos. México. v.3, No. 2. (Abril - Junio 1988). 61 p.