

00577



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

"DETERMINACION DE ELEMENTOS TRAZA EN EL
ACIDO FOSFORICO POR VIA ELECTROQUIMICA"

EJEMPLAR UNICO

INFORME DE TRABAJO

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Quimica Analitica

P r e s e n t a

JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Ciudad Universitaria



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: Dr. ALAIN QUERE T.
VOCAL: Dr. OCTAVIO REYES S.
SECRETARIO: M. en C. JOSEFINA DE GYVES M.
1er. SUPLENTE: Dra. LUZ ELENA VERA A.
2do. SUPLENTE M. en C. ARNULFO G. ROMERO U.

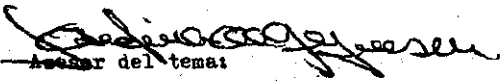
Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica.

División de Estudios de Posgrado.

Facultad de Química.

U.N.A.M.


Asesor del tema:

M. en C. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

Sustentante:


Q. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ

Resumen. Se estudió, de manera general, por polarografía clásica y por polarografía diferencial de pulsos, el comportamiento electroquímico de las impurezas presentes en el ácido fosfórico industrial.

Se determinaron cobre, plomo y cadmio en ácido fosfórico industrial mediante la técnica de la polarografía diferencial de pulsos usando el método de incrementos por adición de muestra. Las principales ventajas del método son su exactitud, precisión, rapidez y la no interferencia de los iones que frecuentemente se encuentran presentes en estos medios.

Summary. Via classical polarography and impulse polarography, has been studied, in a general form, the electrochemical behaviour of the impurities contained in industrial phosphoric acid.

Cooper, lead and cadmium in industrial phosphoric acid have been determined by differential pulse polarography using the incremented method of analate addition. The main advantages of the method are its accuracy, precision, rapidity and the no interference of ions which are frequently present in these media.

Résumé. Par polarographie classique et polarographie impulsionnelle, on a étudié de manière générale, le comportement électrochimique des impuretés contenues dans l'acide phosphorique industriel.

On a également déterminé le cuivre, le plomb et le cadmium dans l'acide phosphorique industriel par polarographie impulsionnelle en utilisant la méthode des accroissement par ajout d'échantillon. Les principaux avantages de la méthode sont: l'exactitude, la précision, la vitesse et la non interference des ions qui ^{se trouvent} fréquemment présent dans ces milieux.

INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCION.

1. Antecedentes
2. Objetivo

CAPITULO II: PARTE TEORICA.

1. Diferentes métodos de Cuantificación de Constituyentes Metálicos Menores en H_3PO_4 .
 - 1.1 Métodos Espectrofotométricos.
 - 1.1.1 Espectrofotometría UV-visible.
 - 1.1.2 Espectrometría de Absorción Atómica.
 - 1.1.3 Espectrometría de Emisión de Plasma.
 - 1.2 Métodos Electroquímicos.
 - 1.2.1 Polarografía Diferencial de Pulsos.
 - 1.2.2 Redisolución Anódica.
2. Comportamiento Electroquímico de Elementos Traza Presentes - en H_3PO_4 Industrial.
3. Diferentes Métodos de Eliminación ó Recuperación de Elementos Traza Presentes en H_3PO_4 Industrial.

CAPITULO III: TRABAJO EXPERIMENTAL.

PROCEDIMIENTO, RESULTADOS Y DISCUSION.

CAPITULO IV: CONCLUSIONES.

ANEXO.

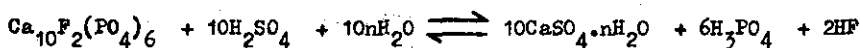
BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I: INTRODUCCION.

1. Antecedentes.

El ácido fosfórico industrial es de dos calidades muy diferentes según su forma de fabricación. El ácido fosfórico que se obtiene por vía térmica es de gran pureza, en tanto que el que se obtiene por el proceso de vía húmeda o "ácido verde" contiene una gran cantidad de elementos solubilizados en el transcurso del ataque ácido del mineral.

Actualmente, debido principalmente a factores económicos, el 84 por ciento de la capacidad estimada de H_3PO_4 a nivel mundial proviene del proceso por vía húmeda. Mediante este proceso el ácido fosfórico se obtiene generalmente de la reacción del ácido sulfúrico con la roca fosfórica. La reacción principal se puede representar por la ecuación química



en donde se utiliza la fluoro-apatita pura para representar a la roca fosfórica y $n = 0, 1/2$ ó 2 dependiendo de la forma hidratada en que se encuentra el $CaSO_4$.

La calidad del ácido fosfórico depende esencialmente de su contenido en P_2O_5 y de la naturaleza de las impurezas presentes. Hay impurezas de alto valor comercial interesantes de recuperar como uranio, vanadio y elementos de las tierras raras; e impurezas que deben eliminarse como arsénico, plomo, cadmio, manganeso, cobre, cinc, boro y metales pesados. Asimismo en las soluciones industriales existen ciertas especies iónicas como SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} , Cl^- , Fe^{3+} , Cr^{3+} y otros, susceptibles de intervenir en los procesos de purificación del ácido o bien en la recuperación de especies aprovechables.

A continuación en la Tabla I.1 se dan los valores de concentración media de algunos elementos contenidos en el ácido fosfórico industrial obtenido por vía húmeda (1).

TABLA I.1 Composición promedio del ácido fosfórico.

H_3PO_4 (300 - 600 g/l)			
Sustancia	Contenido (g/l)	Sustancia	Contenido (g/l)
Ag	0.02	Al	2 - 25
As	0.02 - 1.16	Ca	0.1 - 5
Co	0.001 - 0.003	Cr	0.01 - 1.4
Cu	0.01 - 0.9	Cd	menor a 0.006
F	10 - 20	Fe	4.5 - 15
K	0.1 - 0.4	Mg	2 - 6
Mn	0.01 - 1.5	Mo	0.01 - 0.08
Na	0.01 - 5	Ni	0.02 - 0.1
SO_4	30 - 60	Sc	0.001 - 0.006
Si	2 - 4	Ti	0.1 - 5
U	0.05 - 2	V	0.1 - 5
Zn	0.01 - 5		

Las concentraciones habituales de las soluciones industriales en H_3PO_4 son cercanas a 5.5 M y 11.5 M, esto corresponde a 30 y 53 por ciento en P_2O_5 respectivamente. Mediante ciertos procesos de concentración y purificación es posible alcanzar concentraciones intermedias o más elevadas.

El uso principal del ácido fosfórico se encuentra en la fabricación de fertilizantes. En los últimos años se ha estudiado el efecto que tienen ciertos elementos (Mn, Cu, Zn, As, B) en el crecimiento de

las plantas. Algunos de estos elementos se encuentran presentes en el ácido fosfórico industrial a nivel de trazas. Por otra parte, estos elementos minoritarios pueden impartir propiedades indeseables en los Productos terminales cuando el ácido fosfórico se utiliza para la obtención de productos alimenticios ó técnicos.

Otras aplicaciones del ácido fosfórico tales como el tratamiento de superficies de metales ó en la alimentación humana y de animales requieren de un producto de gran pureza. El ácido fosfórico obtenido por vía húmeda no reúne tales condiciones de pureza por lo que debe someterse a técnicas de purificación dependiendo de la naturaleza de las impurezas presentes en él.

Por consiguiente, es evidente que el conocimiento del contenido de los constituyentes menores presentes en el H_3PO_4 es de gran importancia práctica así como de interés científico.

2. Objetivo.

El presente estudio forma parte de un trabajo de investigación en el cual se tiene el interés de disponer de métodos de análisis confiables de elementos que se encuentran presentes en el ácido fosfórico industrial a nivel de trazas, tales como As, Cd, Cu, U, V, metales pesados, iones F^- entre otros, con el objeto de poder ensayar posteriormente diferentes técnicas de eliminación de estas especies (principalmente precipitación y extracción por disolventes).

En la literatura (2) se reconoce que el ácido fosfórico es una sustancia difícil de analizar. No se puede digerir ó bien preparar de manera tal que se elimine la matriz original. En consecuencia, el ácido fosfórico se debe analizar directamente.

Debido al nivel de concentración en el cual se encuentran las especies que se desean determinar, las técnicas analíticas que más frecuentemente se utilizan con este fin son: espectrofotometría UV-visible, espectrometría de absorción atómica, espectrometría de emisión de plasma, polarografía diferencial de pulsos y redisolución anódica.

Para el desarrollo de este trabajo hemos centrado nuestro interés en las técnicas electroquímicas, en particular la polarografía diferencial de pulsos, dada su gran sensibilidad y selectividad. Los resultados presentados a continuación pretenden contribuir un poco al conocimiento del comportamiento electroquímico de las especies electroactivas al electrodo de gota de mercurio en el H_3PO_4 con el objeto de que posteriormente se disponga de los métodos de análisis apropiados.

CAPITULO II: PARTE TEORICA.

1. Diferentes Métodos de Cuantificación de Constituyentes Metálicos Menores en H_3PO_4 .

1.1 Métodos Espectrofotométricos.

1.1.1 Espectrofotometría UV-visible.

La absorción y emisión de energía radiante de las moléculas y los átomos constituye el fundamento de muchos procedimientos en química analítica. Estos datos aportan información tanto cualitativa como cuantitativa. Cualitativamente, porque las posiciones de las líneas ó bandas de emisión ó absorción en el espectro electromagnético indican la presencia de una sustancia determinada. Cuantitativamente, porque midiendo las intensidades de dichas líneas ó bandas de emisión ó de absorción se puede determinar la concentración.

Los cambios en la configuración electrónica y en la energía de las moléculas producen espectros en las regiones ultravioleta y visible del espectro. Para propósitos analíticos, la región ultravioleta y visible se define como la radiación asociada con la absorción en el intervalo de 200 - 700 nm.

La luz visible representa una parte muy pequeña del espectro electromagnético; por lo general se considera que va desde 400 a 700nm.

La absorción se verifica cuando un cuanto de energía radiante coincide con una transición permisible a un estado energético más alto, por parte del átomo ó molécula que se está estudiando. En el ultravioleta (200 a 400 nm), la absorción de la luz en los átomos es el resultado de transiciones de los electrones de capas orbitales; en las moléculas es una consecuencia de transiciones de los electrones asociadas con "nubes" de electrones de algunos tipos de enlaces. La ab

soorción que resulta de las transiciones electrónicas en capas inter-
nas requiere de cuantos de mayor energía y, por lo tanto, sólo puede-
medirse en el ultravioleta al vacío (10 a 200 nm).

Las mediciones de absorción implican la determinación de la re-
ducción del poder de radiación que experimenta un haz de radiación, -
como consecuencia de un paso por un medio absorbente. La longitud de
onda a la que se presenta una absorbancia máxima depende de la magni-
tud de la energía involucrada en una determinada transición electróni-
ca. Los espectros de absorción son útiles para identificaciones cuali-
tativas. También existen diversas aplicaciones cuantitativas. Aunque
esta técnica se ha usado en la mayoría de los casos para determinar -
cantidades minúsculas de constituyentes químicos, también puede apli-
carse a la identificación de una sustancia mayoritaria.

Aplicación al análisis de elementos traza en ácido fosfórico.

En la literatura se encontraron reportados los siguientes traba-
jos en los cuales se aplican técnicas espectrofotométricas de UV-visi-
ble para la determinación de constituyentes menores del ácido fosfóri-
co.

(3) Determinación de Fe mediante un método que incluye la deter-
minación colorimétrica del complejo de Fe^{3+} con polifosfato a pH 7.5-
8. Bajo estas condiciones la absorbancia del complejo a 15-35 °C per-
manece estable durante días. El método permite determinar de 0.15 -14
 $\mu g Fe^{3+}/ ml$ en presencia de Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , BO_3^{3-} , ClO_4^- , PO_4^{3-} y -
 SO_4^{2-} .

(4) Determinación de Fe mediante la formación del complejo colo-
rido de Fe^{2+} con o-fenantrolina. Este método incluye neutralización -
de la muestra con NH_4OH , reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} con solución de -

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, y determinación del Fe por medio de la coloración del complejo de Fe^{2+} con o-fenantrolina.

(5) Determinación de F^- mediante el método colorimétrico del complejo alizarina-complejón-F. Se obtienen resultados confiables y reproducibles en un intervalo de concentración de ≥ 1 ppm a 4 por ciento de F.

(6) Determinación de F^- mediante un método que se basa en la decoloración de una solución de Zr y 2-(p-sulfofenilazo)1,8-hidroxi-3,6-naftalenedisulfonato de calcio. Cubre un intervalo de 0.1 a 20 ppm.

La determinación de F^- en H_3PO_4 concentrado es difícil debido a la reacción de HF con H_3PO_4 para formar el ácido monofluoro fosfórico.

(7) Determinación de U(VI) mediante un método colorimétrico que utiliza un nuevo reactivo, el 2-(5-bromo-2-piridilazo-5-dietil-amino-fenol).

(8) Determinación de Mn mediante un método que incluye neutralización de la muestra con NH_4OH , calentamiento a 30-40 °C, adición de formaldoxima, Trilon B y $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y, medida de la absorbancia después de 30 minutos. El error relativo fué del 15 por ciento para el intervalo de concentración de 0.00065 a 0.016 por ciento de Mn.

(9) Determinación de Mn en roca fosfórica mediante el método colorimétrico del periodato.

(9) Determinación de Ti en roca fosfórica mediante un método colorimétrico con peróxido de hidrógeno.

(9) Determinación de Na y K en roca fosfórica mediante el método de J. Lawrence Smith.

(9) Determinación de Cr en roca fosfórica mediante colorimetría como cromato.

(9) Determinación de V en roca fosfórica mediante un método colo

rimétrico con peróxido de hidrógeno.

(9) Determinación de Cu en roca fosfórica mediante un método colorimétrico con ferrocianuro de potasio.

(9) Determinación de Zn en roca fosfórica mediante un método nefelométrico con ferrocianuro de potasio.

(9) Determinación de As mediante el método de Gutzeit.

(9) Determinación de Ba, Zr, y tierras raras en roca fosfórica - mediante los métodos descritos por Hillebrand.

(9) Determinación de Mo en roca fosfórica mediante un método colorimétrico con cloruro estano y tiocianato de potasio.

Las técnicas analíticas colorimétricas por lo general son tediosas y el efectuarlas requiere de mucho tiempo, y sufren de una gran variedad de interferencias potenciales de la matriz. Por otra parte, los límites de detección no son los requeridos en este caso.

1.1.2 Espectrometría de Absorción Atómica.

El átomo está constituido por un núcleo rodeado de electrones. - Cada elemento tiene un número específico de electrones asociados con el núcleo atómico en una estructura orbital. Los electrones en estas orbitas ocupan posiciones ordenadas y predecibles. La configuración electrónica más estable de un átomo, correspondiente al estado de mínima energía, se conoce como estado basal. Si al átomo se le confiere energía de magnitud adecuada, esta energía es absorbida por el átomo, - y un electrón puede ser promovido a una configuración menos estable ó estado excitado. Como este estado es inestable, el átomo regresa inmediatamente y en forma espontánea a su configuración basal. En este - proceso el átomo emite una cantidad de energía radiante equivalente a

la absorción en el proceso de excitación.

Entonces, cuando se hace incidir luz de longitud de onda apropiada sobre un átomo libre en estado basal, el proceso de absorción atómica se presenta cuando el átomo absorbe esta luz a medida que se encamina hacia un estado excitado.

Cuando se realizan mediciones de absorción atómica la magnitud de interés es la cantidad de luz que, en la radiación de resonancia, se absorbe a medida que la luz pasa a través de ciertos átomos. A medida que aumenta el número de átomos en el trayecto de la luz, la fracción de luz absorbida también aumenta. Si se mide la cantidad de luz absorbida, es posible hacer una determinación cuantitativa de la cantidad de elemento a analizar. El uso de una fuente de luz y una selección cuidadosa de la longitud de onda permite realizar determinaciones cuantitativas de elementos individuales en presencia de otros.

La nube de átomos requerida para las medidas de absorción atómica se produce si se proporciona suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. Para cumplir con este propósito se aspira la solución a una flama alineada con el haz de luz. Bajo las condiciones apropiadas de flama, la mayor parte de los átomos permanecen en el estado basal, siendo capaces entonces de absorber luz a la longitud de onda analítica.

Aplicación al análisis de elementos traza en ácido fosfórico.

En la literatura se encontraron reportados los siguientes trabajos en los cuales se aplica la técnica espectrométrica de absorción atómica para la determinación de constituyentes menores del ácido fosfórico.

(10) Determinación de Ca mediante espectrometría de absorción atómica después de la extracción del calcio del ácido fosfórico con un

solvente orgánico. El calcio se extrae como complejo hidroxiquinolato.

(11) Determinación de Pb, Cd, Cu y Ag en H_3PO_4 mediante espectrometría de absorción atómica utilizando un pretratamiento de la muestra. Los límites de detección obtenidos son muy altos, alrededor de 10^{-5} por ciento. El error fue del 5 por ciento para una concentración de 10^{-4} por ciento.

Las determinaciones por espectrometría de absorción atómica en el ácido fosfórico presentan varias dificultades, siendo la principal la debida a las interferencias de matriz.

1.1.3 Espectrometría de Emisión de Plasma.

Cuando un átomo en estado excitado, vuelve a su estado fundamental, cede una cantidad de energía cuantitativamente igual a su energía de excitación emitiendo radiaciones de longitudes de onda determinada.

En emisión, los átomos de interés se vaporizan mediante la energía térmica de una combustión ó una descarga eléctrica. La intensidad de emisión, que se observa en forma de espectros de líneas, es proporcional a la concentración y depende de la temperatura del sistema.

La espectroscopía de emisión se clasifica en espectroscopía de emisión de llama (cuando se emplea una llama para excitar los átomos) y espectroscopía de emisión de plasma (cuando se utiliza un tipo especial de fuente de alta temperatura).

Por definición se llama plasma a un gas ionizado, capaz de conducir la energía eléctrica. Es decir, un plasma se genera cuando de una forma determinada se consigue ionizar un gas, generalmente argón, en cantidad suficiente como para permitir el paso de una corriente eléctrica.

Cuando se consigue generar un plasma se libera una cantidad de energía muy grande (a temperaturas de 5000 a 10000 °K) gracias a la cual cuando se introduce una muestra es capaz de llevar un gran número de sus átomos al estado excitado.

Cuando las radiaciones emitidas por todos los átomos en estado excitado se focalizan sobre un monocromador, se pueden separar con facilidad de tal forma que estudiando su espectro convenientemente, se podrán obtener conclusiones de tipo cualitativo y cuantitativo.

En la actualidad existen dos sistemas de generación de plasma; - el plasma inductivamente acoplado (conocido como ICP) y el plasma de corriente directa (conocido como DCP).

La ICP consiste de una serie de tubos de cuarzo concéntricos por entre los cuales fluye una corriente de argón. Todo este conjunto se encuentra perfectamente alojado en el interior de una bobina conectada a un generador de alta frecuencia.

La DCP utiliza dos electrodos encamisados en unas piezas cerámicas entre los cuales fluye un determinado caudal de argón. Los electrodos se conectan a una fuente de poder y neumáticamente se unen los electrodos un instante con el objeto de generar un cortocircuito. La gran energía producida en ese instante se mantiene por sí misma durante mucho tiempo.

Aplicación al análisis de elementos traza en ácido fosfórico.

En la literatura se encuentra reportado sólo un trabajo en el cual se aplica la técnica de espectrometría de emisión de plasma para la determinación de constituyentes menores del ácido fosfórico (2).

Este trabajo muestra que con la ICP la nebulización del ácido fosfórico en la flama es fácil. Sin embargo, se observan problemas por fenómenos de transporte y las intensidades de absorción en el ácido -



fosfórico son menores con respecto a las obtenidas en el agua.

El uso de curvas de calibración no es útil y es necesario utilizar estándares internos.

Los efectos de fondo que se obtienen durante la aspiración del ácido fosfórico, muestran una desviación definida debida posiblemente a las variaciones de operación del nebulizador.

A pesar de estos inconvenientes, fué posible analizar ácido fosfórico por dilución (1:1) con agua que contenía circonio como estándar interno.

Los análisis por las técnicas de espectroscopía de emisión de plasma están influenciados por las respuestas de los sistemas individuales a la matriz de la solución.

1.2 Métodos Electroquímicos (39, 40, 41, 42, 43).

1.2.1 Polarografía Diferencial de Pulsos.

En polarografía diferencial de pulsos se superponen pulsos de potencial ΔE de valor constante durante 30 a 80 ms al barrido lento de potencial (del mismo tipo que se utiliza en polarografía clásica). La componente "estacionaria" de la corriente total se filtra y se elimina y se registra únicamente la variación de la intensidad Δi entre dos pulsos consecutivos. La corriente que fluye (i) se mide a un tiempo t_p de la vida de cada gota y a un tiempo t_m después de la aplicación del pulso. La diferencia entre estas dos corrientes $i_2 - i_1$ es el parámetro que se grafica. La magnitud de la señal obtenida depende, de manera importante, de la amplitud del pulso, así como del sistema completo.

En polarografía diferencial de pulsos se obtiene una curva con forma de pico cuando la perturbación (amplitud del pulso) es suficien

temente pequeña y el máximo de pico se encuentra cerca de $E_{1/2}$.

Al incrementarse el ancho del pico decrece la resolución, lo cual es indeseable. La anchura media del pico se define como el ancho del pico (mV) al punto donde la corriente del pico es la mitad de su altura máxima. La derivada de un polarograma de corriente directa ó de la onda diferencial de pulso de amplitud pequeña para sistemas reversibles tiene un ancho medio ($W_{1/2}$) de $3.52 RT/nF$, lo que da un valor de $90.4/n$ mV a 25°C . Para valores mayores de $-\Delta E$, $W_{1/2} \longrightarrow -\Delta E$.

Comúnmente se utilizan valores de ΔE entre 10 y 100 mV, obteniéndose así valores de $(\Delta i)_{\max}$ convenientemente grandes y de una resolución adecuada. Por otra parte, el potencial del pico (E_{pico}) está dado por:

$$E_{\text{pico}} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

Si $(\Delta i)_{\max}$ es una función lineal de la concentración, se trata de un sistema reversible.

En polarografía diferencial de pulsos la comparación de los valores del ancho medio teórico y experimental provee, probablemente, el más simple criterio para determinar la reversibilidad de un proceso.

Características analíticas del método.

A. Selectividad.

Las características de selectividad dependen de la amplitud de pulso que se utiliza. Entre más pequeño sea el pulso mejor es la resolución pero la sensibilidad disminuye.

Cuando se utilizan pulsos de amplitud de 35 mV, es suficiente con que los $E_{1/2}$ difieran en por lo menos 50 mV para poder identificar dos picos de la misma altura. Con pulsos de 7 mV de amplitud la selectividad mejora y pueden identificarse ondas que difieren en tan sólo

30 mV, pero la sensibilidad disminuye en un factor de alrededor de 5.

B. Sensibilidad.

La sensibilidad en polarografía diferencial de pulsos está limitada por las mismas corrientes parásitas existentes en polarografía normal de pulsos (13); sin embargo, el orden de magnitud de estas es menor. De hecho todas estas corrientes son despreciables debido a que contrariamente al caso de la polarografía normal de pulsos (donde los pulsos tienen una gran amplitud), en esta técnica la amplitud de los pulsos es pequeña, entre 7 y 35 mV.

Conclusiones.

- 1) Los métodos de pulsos que se emplean en química analítica son relativos a los métodos de corriente directa y no se espera que sean fuertemente dependientes de las cinéticas de electrodo. Esto implica que la polarografía diferencial de pulsos tenga una alta sensibilidad para sistemas electroquímicamente reversibles y define con mucha facilidad picos para concentraciones tan bajas como 5 ppb o aún menores.
- 2) Para los sistemas reversibles el límite de detección es del orden de 10^{-8} M y para los sistemas irreversibles de 5×10^{-8} M.

Aplicación al análisis de elementos traza en ácido fosfórico.

En la literatura se encontraron reportados los siguientes trabajos en los cuales se aplica la técnica de polarografía diferencial de pulsos para la determinación de constituyentes menores del ácido fosfórico.

(14) Determinación de As mediante polarografía diferencial de pulsos. El método incluye la dilución de la muestra, calentamiento a 115°C en presencia de Na_2SO_3 durante dos horas para reducir As(V) a As(III). Sirve para determinar As en H_3PO_4 en concentraciones mayores a 50 ng-As/g H_3PO_4 .

(15) Determinación de las características polarográficas del - As(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Mo(IV), - Ni(II), Pb(II), Sb(III), Tl(IV) y Zn(II), mediante polarografía diferencial de pulsos con el propósito de realizar la determinación de es tos elementos.

1.2.2 Redisolución Anódica.

La voltametría de redisolución anódica es una técnica electroanalítica que genera una relación de corriente faradámica/capacitiva extremadamente favorable debido, únicamente a la intensificación sustancial de la corriente faradámica mientras que la corriente capacitiva se mantiene en los valores asociados con la técnica voltamétrica ó polarográfica que se utiliza.

Los grandes valores de corriente faradámica por unidad de concentración asociados con esta técnica, conllevan a valores de límites de detección extremadamente bajos, de tal manera que en los años 50s y - 60s algunos autores la consideran como la técnica disponible más sensible.

La voltametría de redisolución anódica de manera general, consta de a) un paso de concentración, en el cual un ion metálico en solución se reduce por electrólisis a potencial controlado con uno más negativo que los potenciales polarográficos de media onda (de 300 a 400 mV aproximadamente), para producir ya sea un depósito metálico sobre un e lectrodo sólido ó una amalgama con el electrodo de mercurio de gota - pendiente (ó con el electrodo de película de mercurio), y b) de un - proceso de redisolución (es decir, reoxidar en la solución). El paso de concentración se lleva a cabo en un tiempo definido bajo condiciones reproducibles y el proceso de redisolución se realiza en la mayoría de los casos vía un proceso voltamétrico (en principio, se puede

utilizar cualquier método para efectuar la redisolución (cronoamperometría, cronopotenciometría, polarografía, etc.)).

El paso de electrodeposición se realiza en una solución en agitación a un potencial E_d (potencial de electrodeposición). Las ecuaciones relevantes generalmente son las correspondientes a una electrólisis. Sin embargo, debido a que el área del electrodo es tan pequeña, y t_d (tiempo de deposición ó de electrólisis) es menor que el tiempo necesario para realizar una electrólisis exhaustiva, la corriente permanece esencialmente constante (a i_d) durante este paso, y el número de moles de metal depositado es entonces $i_d t_d / nF$. Puesto que la electrólisis no es exhaustiva, las condiciones de deposición (velocidad de agitación, t_d , temperatura) se deben controlar.

En la práctica se utilizan principalmente dos tipos de electrodos:

- a) electrodos de mercurio (de gota pendiente y de película).
- b) microelectrodos sólidos (Pt, Au, etc.).

a) Electrodos de mercurio.

Con este tipo de electrodos sólo las sales metálicas que forman amalgamas se pueden determinar. El aumento de sensibilidad que se obtiene, se debe a una concentración importante del metal en la amalgama.

Existen dos desventajas básicas asociadas al electrodo de gota de mercurio pendiente:

La baja relación área superficial/volumen. La pequeña superficie reduce la eficiencia de la pre-electrólisis.

El gran volumen conlleva a requerir un tiempo finito para difundir los metales disueltos en el interior de la gota. Este último fenómeno causa ensanchamiento de los picos de redisolución, por tanto decrece la resolución de los picos adyacentes.

Debido a que el electrodo de película de mercurio tiene un volu-

men menor que el de gota de mercurio, este electrodo muestra una mayor sensibilidad.

b) Microelectrodos sólidos.

Se emplean para la determinación de metales más difíciles de oxidar que el mercurio, y/o sobretodo para determinar metales que no forman amalgamas (Ni, por ejemplo).

Dan resultados menos reproducibles (superficie mal definida y difícilmente reproducible; además la estructura del depósito depende del estado de la superficie).

El depósito no es cuantitativo, pero por el contrario, la redisolución sí lo es.

Debido a que la forma de la curva de redisolución depende de la estructura del depósito (que raramente es homogénea), la altura del pico no se puede correlacionar a la cantidad de metal depositado; por tanto, el único método válido para la determinación cuantitativa consiste en medir el área bajo la curva (pico).

Conclusiones.

El gran interés de esta técnica radica en aumentar la sensibilidad de los métodos electroquímicos ó sea, que permite el análisis de soluciones muy diluidas. El método posee, por otra parte una cierta selectividad mediante la selección del potencial donde se efectúa la pre-electrólisis y por la selección del electrodo. Los análisis pueden ser rápidos (una decena de minutos en los casos de soluciones de 10^{-6} y 10^{-7} M). Se puede operar con volúmenes muy pequeños de solución (0.5 ml y aún 0.02 ml con una celda especial).

Los métodos permiten determinaciones tan bajas como 10^{-9} con 5% por ciento de error, lo cual es raro en análisis de soluciones muy diluidas.

Las interferencias importantes que algunas veces ocurren con e-

electrodos de mercurio comprenden (a) reacciones de los metales (Pt, - Au, etc.) con el sustrato mineral ó con el mercurio (Ni-Hg) y/o, (b)- formación de compuestos intermetálicos entre dos metales depositados- en el mercurio al mismo tiempo (Cu-Cd ó Cu-Ni). Estos efectos son mayores con películas de mercurio que con gota pendiente.

Por otra parte, es posible también realizar una redisolución catódica para el análisis de especies (usualmente aniones) que se depositan en una pre-electrólisis anódica. Por ejemplo, los halogenuros - (X^-) se pueden determinar al electrodo de gota de mercurio por redisolución del Hg_2X_2 que se deposita.

Aplicación al análisis de elementos traza en ácido fosfórico.

En la literatura se encontraron los siguientes trabajos en los cuales se aplica la técnica de redisolución anódica para la determinación de constituyentes menores del ácido fosfórico.

(16) Determinación de Sb(III) en H_3PO_4 por polarografía de redisolución anódica en presencia de HCl. Después de 3 minutos de pre-electrólisis a -0.4 V/ECS, el Sb se determinó mediante la altura del pico a -0.14 V/ECS.

(17) Determinación de Pb(II) en H_3PO_4 concentrado por polarografía de redisolución anódica. Se determinó 1 ppm de Pb con desviación del 3 por ciento.

2. Comportamiento Electroquímico de Elementos Traza - Presentes en H_3PO_4 Industrial.

En la literatura se encuentran reportados pocos trabajos relacionados con el comportamiento electroquímico de los elementos traza presentes en el H_3PO_4 .

El más importante por la cantidad de información que proporciona y del cual se han tomado la mayor parte de los datos que aparecen a -

continuación ha sido realizado por C. Louis (18).

2.1 Ag

El sistema de la plata en los medios $H_2O-H_3PO_4$ ha sido estudiado con detalle (19). Los principales resultados se presentan a continuación.

H_3PO_4 (M)	0.1	1.0	2.0	5.1	7.1	10.0	12.0	14.0
$E_0 Ag^+/Ag$	0.410	0.420	0.440	0.490	0.527	0.615	0.702	0.775
$V/ Fc^+/Fc$								

La potenciometría a intensidad nula muestra que el sistema Ag^+/Ag obedece la ley de Nernst en todo el dominio de concentración de ácido.

2.2 As

El arsénico normalmente se encuentra presente en los fosfatos naturales con contenidos que varían dependiendo de su origen: 3.5 a 96.5 ppm para los fosfatos de origen americano.

Según C. Louis (18) la especie $As(III)$ se reduce a $As(0)$ al electrodo de gota de mercurio, pero la especie $As(V)$ no es electroactiva.

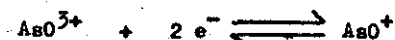
El sistema $As(V)/As(III)$ es lento. La variación del potencial normal se determinó utilizando el sistema I_3^-/I^- como indicador potenciométrico y amperométrico.

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
$E_0 As(V)/As(III)$	0.228	0.281	0.335	--	--
$V/ Fc^+/Fc$					

El $As(III)$ se encuentra bajo la forma incolora AsO^+ en medio ácido. El $As(V)$ se encuentra esencialmente bajo la forma H_3AsO_4 . La reacción de óxido-reducción será en este caso:



Sin embargo, la relativa variación de la solvatación de las especies H_3AsO_4 y AsO^{3+} indica que la forma oxidada es AsO^{3+} , dando la reacción de óxido-reducción:



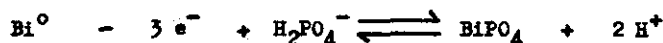
que no implica la participación del protón.

2.3 Bi

Las características del sistema redox ponen en juego al fosfato de bismuto $BiPO_4/Bi_s$.

El fosfato de bismuto es poco soluble en los medios $H_2O-H_3PO_4$, precipita únicamente bajo la forma de $BiPO_4$ a cualquier concentración del ácido (la naturaleza del precipitado se identificó por difracción de rayos X).

La oxidación del bismuto en H_3PO_4 se lleva a cabo de acuerdo al siguiente equilibrio:



Los potenciales de este sistema se determinaron midiendo la diferencia de potencial existente entre un electrodo de bismuto y un electrodo de referencia (18) y se dan a continuación.

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
E $BiPO_4/Bi_s$	-0.110	-0.110	-0.120	-0.130	-0.160
V/ ECS _{mod.}					

2.4 Cd, Cu, Sn y Zn.

Las especies iónicas de Cu, Sn, Cd y Zn son reducibles al electrodo de gota de mercurio. Los sistemas son rápidos y la reacción corresponde al intercambio de dos electrones.

En lo que concierne a la oxidación del Sn^{2+} , se constata que el-

sistema electroquímico es lento al electrodo de mercurio.

Valores de E_o en las mezclas $H_2O-H_3PO_4$.

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
E_o $Cd^{2+}/Cd(Hg)$	-0.700	-0.600	-0.530	-0.400	-0.250
$V/Fe^+/Fe$					
E_o $Cu^{2+}/Cu(Hg)$	-0.070	0.000	0.070	0.200	0.300
E_o $Zn^{2+}/Zn(Hg)$	-1.100	-1.000	-0.930	-0.800	-0.650
E_o $Sn^{2+}/Sn(Hg)$	-0.550	-0.450	-0.300	-0.200	-0.030

2.5 Pb

Al estado sólido existen los tres ortofosfatos de plomo divalente (20). $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb(HPO_4)$ y $Pb(H_2PO_4)_2$. Cristalizan respectivamente:

$Pb(H_2PO_4)_2$ bajo la forma de agujas finas.

$Pb(HPO_4)$ bajo la forma de cristales blancos de simetría monoclinica.

$Pb_3(PO_4)_2$ bajo forma monoclinica.

El fosfato monoácido $Pb(HPO_4)$ precipita en los medios 2, 5.5 y 8M, mientras que en los medios 11.5 y 14 M es el fosfato diácido $Pb(H_2PO_4)_2$ el que precipita.

Estos resultados se confirmaron por análisis de rayos X.

Para cualquier composición de la solución en H_3PO_4 , el sistema $Pb^{2+}/Pb(Hg)$ se comporta como un sistema electroquímico rápido. El intercambio es de dos electrones.

Los potenciales de media onda son similares a los potenciales normales. Sus valores con respecto al ferroceno son los siguientes:

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
E_o $Pb^{2+}/Pb(Hg)$	-0.480	-0.420	-0.350	-0.250	-0.130
$V/Fe^+/Fe$					

2.6 Fe

El hierro se encuentra en el ácido fosfórico en concentraciones de 0.1 a 2.0 por ciento. Se puede encontrar bajo la forma Fe(III) ó Fe(II), dependiendo del envejecimiento de la solución, su exposición al aire, su temperatura.

El Fe metálico se oxida en las mezclas $H_2O-H_3PO_4$ para dar soluciones de Fe(II) que posteriormente se oxida lentamente a Fe(III). La cinética del ataque depende del grado de pureza del metal, del estado de división, de la agitación, de la temperatura y de la concentración del ácido fosfórico.

Las especies Fe^{3+} y Fe^{2+} son electroactivas en todo el dominio de concentración de ácido sobre electrodos de platino, carbono vítreo y gota de mercurio (18). Sin embargo, este sistema sólo es rápido en electrodo de gota de mercurio.

El análisis polarográfico muestra que la pendiente de la recta $E = f \left(\log \frac{i - i_{ox}}{i_{red} - i} \right)$ es constante y que el número de electrones intercambiados es 1.

tercambiados es 1.

H_3PO_4 (M)	1.0	2.0	5.5	8.0	10.0	11.5	14.0
E_0 Fe^{3+}/Fe^{2+}	0.115	0.120	0.149	0.190	0.240	0.294	0.360
$V/Fe^{3+}/Fe$							

2.7 V

Como el uranio, el vanadio se encuentra presente a nivel de trazas en los fosfatos naturales y en los medios fosfóricos industriales.

Las especies del vanadio, como las del uranio participan en equilibrios redox donde intervienen los protones. Por tanto, la variación del poder oxidante ó reductor de las especies depende no sólo de la variación en la solvatación de las formas oxidadas y reducidas de los

sistemas, sino también del nivel de acidez.

Sistema V(V)/V(IV):

La voltametría en electrodo de platino muestra que el sistema electroquímico V(V)/V(IV) es rápido para una concentración 14 M en H_3PO_4 . Por el contrario, este sistema es lento en el medio 5.5 M.

Para ambos casos, las potenciometría a intensidad nula muestran que el sistema obedece la ley de Nernst. Los potenciales se establecen rápidamente y son reproducibles.

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
E_o V(V)/V(IV)	0.750	0.800	0.820	0.860	0.900
V/ ECS _{mod.}					

El V(V) oxida al mercurio. El polarograma pone en evidencia dos ondas de reducción en el medio 5.5 M. La primera corresponde a la reacción $\text{V(V)} + e^- \rightleftharpoons \text{V(IV)}$, y la segunda casi de la misma altura de la primera, corresponde a la reducción del V(IV) a V(III).

Sistema V(IV)/V(III):

El V(IV) es reducible al electrodo de gota de mercurio, mientras que el V(III) no es oxidable. El sistema V(IV)/V(III) es lento.

Las medidas potenciométricas al electrodo de platino son poco reproducibles y lentas para establecerse para cualquier concentración en H_3PO_4 .

Sin embargo, con adición de Fe(III) se pueden establecer los potenciales.

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
E_o V(IV)/V(III)	0.243	0.273	0.323	0.434	0.441
V/ ECS _{mod.}					

Sistema V(III)/V(II).

La especie V(III) se reduce a V(II) al electrodo de gota de mercurio y esta reducción se efectúa al mismo potencial que la reducción del V(IV) a V(III).

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
E_0 V(III)/V(II)	-0.750	--	--	-0.600	--
V/ Fc^+ /Fc					

Sin embargo, y en contraposición con estos resultados, Plazanet y Lamache (21) reportan que el polarograma de una solución de V(IV) - presenta una onda catódica con $E_{1/2} = -1.05$ V con una alta correspondiente al intercambio de 2 electrones, ó sea a la reducción de V(IV) a V(II).

2.8 U

En las soluciones fosfóricas resultantes del tratamiento de los fosfatos minerales, el uranio puede estar presente bajo las formas de U(VI) y U(IV).

Belcadi y Elkacemi (22) al realizar un estudio de la reducción de los iones uranilo en medio fosfórico mediante la técnica de polarografía clásica observaron dos ondas de reducción del U(VI) en soluciones diluidas, 0.1 y 0.3 M de H_3PO_4 . A medida que la concentración de ácido aumenta observaron una sola onda de reducción.

Este mismo estudio lo realizaron por polarografía diferencial de pulsos y observaron dos picos en medios diluidos de H_3PO_4 y 1 pico en medios más concentrados.

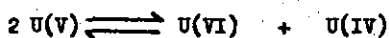
El análisis de las curvas obtenidas por estas técnicas muestra que la reducción electroquímica del U(VI) en el H_3PO_4 hace intervenir 1 electrón y se efectúa de manera reversible. El estudio cronopotencio

métrico nos llevó a la misma conclusión. Sin embargo, la coulometría a potencial controlado que es una técnica de análisis global mostró - que el número de electrones intercambiados es de 2. Así que la reducción electroquímica del U(VI) conduce siempre a la formación de U(IV).

Estos resultados se interpretan por la hipótesis de una reacción de dismutación del U(V), siendo la reacción al electrodo reversible - la siguiente:



que es inmediatamente seguida de la reacción de dismutación siguiente:



La voltametría muestra que el U(IV) no se oxida al electrodo de mercurio ó de platino.

Plazanet y Lamache (21) y posteriormente C. Louis (18) demostraron mediante el estudio de la reacción entre el Fe(II) y el U(VI) que el número de electrones puestos en juego por el sistema U(VI)/U(IV) - es de 2 en los medios fosfóricos concentrados. Por su parte C. Louis - reporta los siguientes valores de $E_{1/2}$:

H_3PO_4 (M)	2.0	5.5	8.0	11.5	14.0
$E_{1/2}$ U(VI)/U(IV)	-0.250	-0.105	-0.010	0.190	0.365
V/ Fe^+/Fe					

3. Diferentes Métodos de Eliminación ó Recuperación - de Elementos Traza Presentes en H_3PO_4 Industrial.

En la literatura se describen diferentes métodos utilizados para la purificación del ácido fosfórico los cuales utilizan principalmente técnicas de flotación, precipitación y extracción con disolventes.

El método de purificación que hace uso de la extracción con disol

ventes se basa en las diferencias de solubilidad de las impurezas en la solución acuosa del ácido y en un disolvente orgánico.

Los disolventes orgánicos pueden ser de diferentes tipos.

a) Polares solubles en agua.

El ácido fosfórico se trata con un solvente soluble en agua, usualmente en combinación con álcalis ó amoníaco, causando la precipitación de las impurezas generalmente como sales de fosfato. Se separan los sólidos y se destila el solvente de la fase acuosa, obteniéndose el ácido fosfórico puro.

b) Polares parcialmente solubles en agua.

Un solvente parcialmente soluble en agua extrae la mayor parte del ácido fosfórico, y sólo una pequeña parte de las impurezas del ácido, se recupera el ácido fosfórico puro mediante re-extracciones con agua. El solvente que queda en solución se elimina y recupera por destilación.

c) No polares inmiscibles en el agua.

Este tipo de disolventes se utilizan cuando se requiere de un ácido de gran pureza. Existen dos clases de estos disolventes:

c.1) Solventes intercambiadores de cationes.

Las impurezas catiónicas (Ca, Mg, Na, Fe, Al) se pueden extraer del ácido fosfórico con un disolvente orgánico que contenga un grupo ácido, como el sulfonilo. Sin embargo, y dada la formación de complejos entre los cationes y el ácido fosfórico la extracción queda limitada.

c.2) Solventes intercambiadores de aniones.

Actúan como intercambiadores aniónicos capaces de extraer aniones de ácidos minerales tales como SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} ó F^- y/o los aniones complejos del tipo FeCl_4^- ó ZnCl_4^{2-} presentes en el ácido fosfórico cuando se adiciona HCl.

Los solventes más utilizados son las aminas hidrocarbonadas de -
cadena larga diluidas en un hidrocarburo.

A continuación se describen algunos métodos encontrados en la li-
teratura para la eliminación ó recuperación de algunas impurezas pre-
sentes en el ácido fosfórico.

(23) Eliminación de As mediante la adición de un adsorbente -
(Sb_2S_5). La eliminación de As se incrementa al aumentar la concentra-
ción del ácido fosfórico.

(24) Eliminación de As mediante precipitación con H_2S en presen-
cia de C activado.

(25) Eliminación de NO_3^- mediante la reducción a óxidos de nitró-
geno por adición de P.

(26) Eliminación de Mg por precipitación de $MgO-Al_2O_3-F$ produci-
do al adicionar Al^{3+} y HF al ácido fosfórico.

(27) Eliminación de F^- por precipitación del $CaSiF_6$ con adición-
de NaOH y Na_2SiO_3 .

(28) Eliminación de Ti y V mediante su extracción con un solvente
orgánico y re-extracción en solución acuosa de H_2O_2 al 1 por ciento.

(29) Eliminación de Ca mediante una resina catiónica ácido fuer-
te (Dowex 50).

(30) Eliminación de Fe mediante reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} con a-
gentes reductores metálicos (Mg, Al, Cu, Fe) y extracción con una ami-
na insoluble en agua ($(C_8H_{17})_3N$).

(31) Eliminación de Fe por precipitación como complejo de fosfa-
to de aluminio y hierro producido al adicionar una sal de amonio.

(32) Eliminación de sólidos por adición de poliestireno sulfona-
do (floculante).

(33) Eliminación de impurezas mediante complejación del ácido fose-
fórico con éter isopropílico ($H_3PO_4 \cdot H_2O \cdot iso-C_3H_7O$). Las impurezas per-
manecen en la fase acuosa.

(34) Eliminación de impurezas mediante extracción del ácido fosfórico con solventes orgánicos con posterior re-extracción.

(35) Recuperación de U y tierras raras mediante extracción con solventes orgánicos.

(36) Recuperación de U del H_3PO_4 mediante extracción del U con ácido octil pirofosfórico, ácido di(2-etilhexil)fosfórico, mezclados con fosfato de tributilo.

(37) Recuperación de U mediante precipitación por adición de agentes reductores (Fe , $Na_2S_2O_4$) a un pH determinado.

CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL.

Procedimiento, Resultados y Discusión.

Con el objeto de poder establecer cuáles de las especies que más frecuentemente se encuentran presentes en el ácido fosfórico industrial pueden determinarse mediante técnicas polarográficas, se hizo en primer lugar un estudio de la electroactividad al e.g.m..

Se prepararon disoluciones aproximadamente 10^{-3} M en $H_2O-H_3PO_4$ (R.A.) 2 y 5.5 M de cada uno (y por separado) de los siguientes cationes: Fe^{III} , Cu^{II} , Bi^{III} , U^{VI} , Pb^{II} , Cd^{II} , Sn^{II} , Sn^{IV} , As^{III} , As^V , V^{III} , Ni^{II} , Zn^{II} , Al^{III} , Cr^{III} , Mn^{II} , Li^I , Co^{II} , Mg^{II} , Ca^{II} y Na^I .

Cada disolución se colocó en la celda polarográfica y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Se trazaron los polarogramas correspondientes a cada disolución.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel-saturado de KCl acuoso sumergido en una disolución de $H_2O-H_3PO_4$ 10^{-1} M (electrodo de calomel modificado).

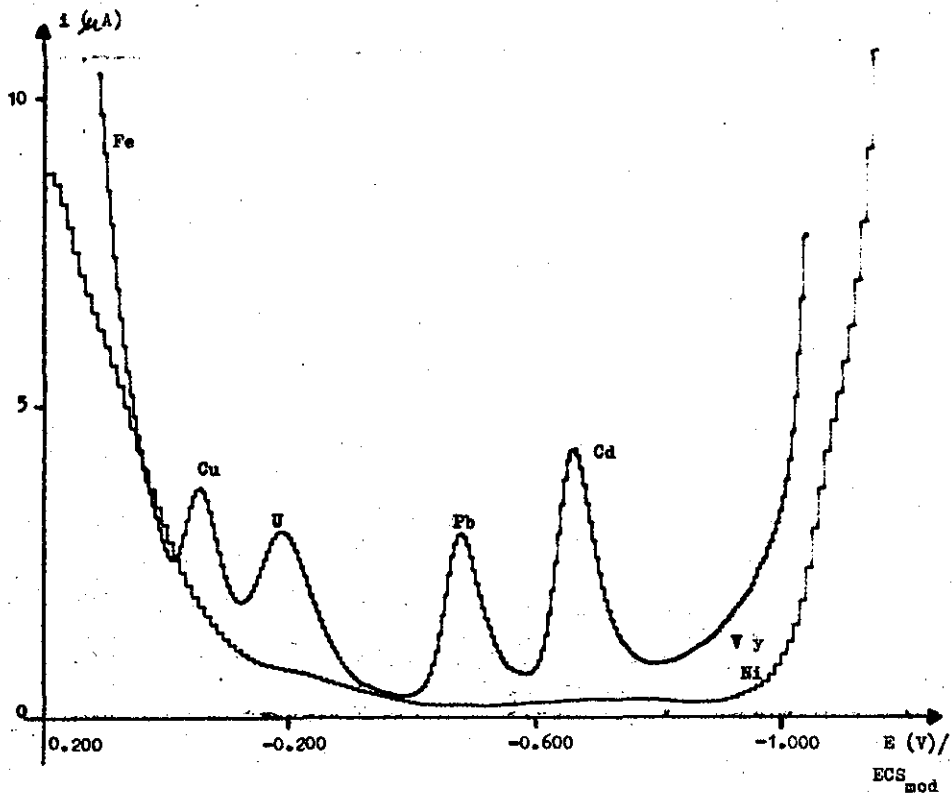
El barrido de potencial se realizó en cada caso en todo el dominio de electroactividad (0.400 a -1.200 V/ECS_{mod.}).

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 1 y 2 y en la tabla 2.

Las figuras 1 y 2 muestran los polarogramas obtenidos por polarografía diferencial de pulsos.

En la tabla 2 se dan los valores de E_p para especies electroactivas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

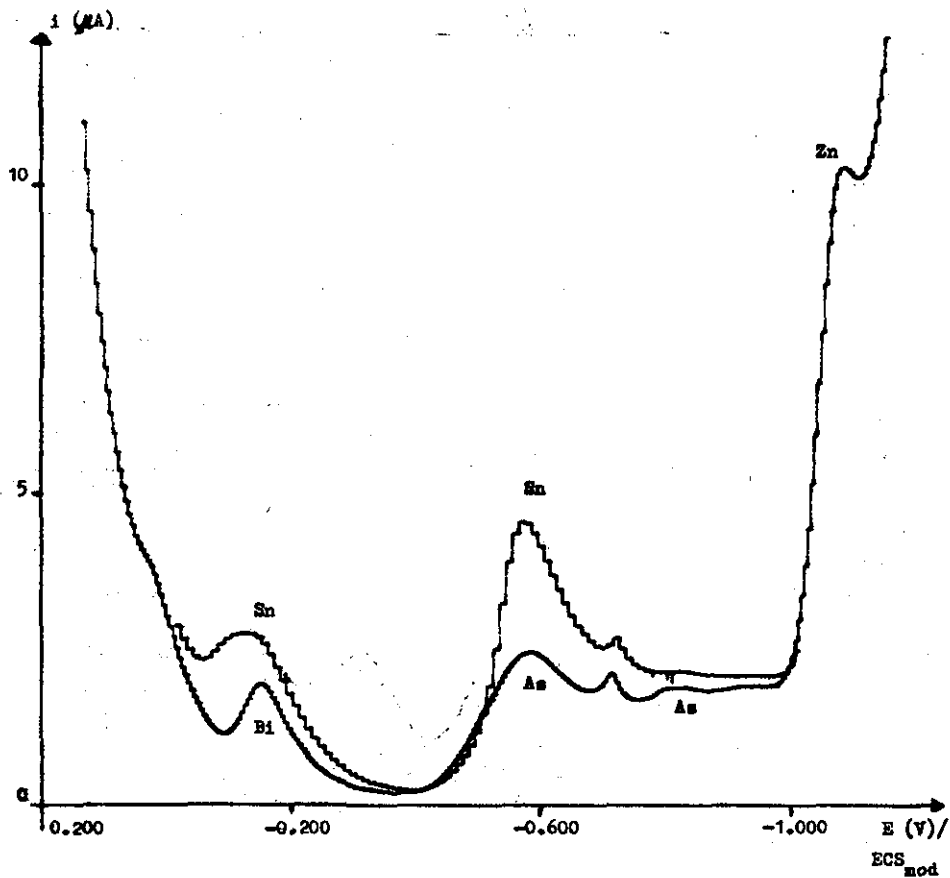


sensibilidad: 0.02 mA
 ΔE : 25 mV
 tiempo de goteo: 1 gota/s

dir. de barrido: catódica
 vel. de barrido: 5 mV/s

FIGURA 1. Polarograma obtenido por polarografía diferencial de pulsos para una mezcla de diferentes cationes (la asignación se hizo con base en los polarogramas individuales correspondientes a cada catión).

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**



sensibilidad: 0.02 μ A dir. de barridos: catódica
 ΔE : 25 mV vel. de barridos: 5 mV/s
 tiempo de goteo: 1 gota/s

FIGURA2. Polarograma obtenido por polarografía diferencial de pulsos para una mezcla de diferentes cationes (la asignación se hizo con base en los polarogramas individuales correspondientes a cada catión).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

TABLA 2. Valores de E_p para las impurezas más comunes del ácido fosfórico industrial.

Cati6n	E_p V/ECS _{mod.}	
	2 M	5.5 M
Fe ^{III}	0.150	0.130
Cu ^{II}	-0.020	-0.040
Bi ^{III}	-0.120	-0.125
U ^{VI}	-0.170	-0.160
Pb ^{II}	-0.500	-0.520
Cd ^{II}	-0.640	-0.625
Sn ^{II}	-0.100 y -0.540	-0.100 y -0.530
As ^{III}	-0.560 y -0.800	-0.570 y -0.800
As ^V	-0.560 y -0.800	-0.570 y -0.800
V ^{III}	-0.920	-0.920
Ni ^{II}	-0.920	-0.920
Zn ^{II}	-1.050	-1.040

De los resultados anteriores se puede observar que existe un gran n6mero de las impurezas del 6cido fosf6rico industrial (principalmente las t6xicas) que presentan electroactividad al e.g.m.. Asimismo, se constata que Al^{III}, Cr^{III}, Mn^{II}, Li^I, Mg^{II}, Ca^{II} y Na^I no son electroactivos al e.g.m. y que para el Sn^{IV} no se observ6 ning6n pico polarogr6fico.

Una comparaci6n de estos resultados con los reportados en la literatura nos muestra una gran concordancia.

Comportamiento Electroqu6mico de las Impurezas.

Como se vi6 anteriormente las impurezas electroactivas, se pueden

clasificar en:

- a) Impurezas tóxicas: Cu^{II} , Bi^{III} , Pb^{II} , Cd^{II} , Sn^{II} , As^{III} , As^{V} , y Zn^{II} .
- b) Impurezas de alto valor comercial: U^{VI} , V^{III} .
- c) Impurezas indeseables por su reactividad química: Fe^{III} .

Impurezas Tóxicas.

1) Sistema del Cu^{II} .

a) Resultados obtenidos por polarografía clásica.

Se observa una onda de reducción del cobre a $E_{1/2} = -0.012\text{V}$ y -0.029V en H_3PO_4 2 y 5.5 M, respectivamente.

El estudio sobre reversibilidad del proceso de reducción se hizo mediante el cálculo de las pendientes de las curvas de potencial aplicado en función de $\log(i_d - 1)/i$, obteniéndose valores de pendientes cercanos al valor de $0.059/n$ (el valor obtenido es de $0.029 \pm 0.001\text{V}$ y $n=2$), lo cual da indicios de que el proceso de reducción electroquímica del cobre es reversible.

b) Polarografía diferencial de pulsos.

El máximo del pico aparece a un valor de potencial de -20 y -40mV con respecto al ECS_{mod} en los medios 2 y 5.5 M de H_3PO_4 , respectivamente.

Al representar gráficamente $I_p = f(C)$ (donde I_p es la intensidad de corriente máxima del pico y C la concentración expresada en moles l^{-1}) se obtiene una línea recta.

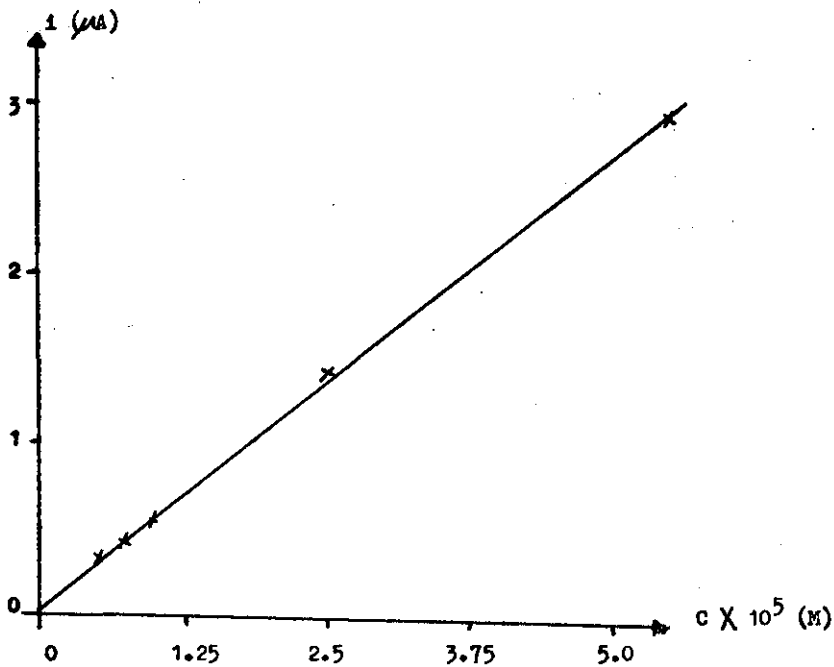
Límite de cuantificación. Se colocaron disoluciones de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M en la celda polarográfica y se agregaron cantidades crecientes de Cu^{II} empezando con una concentración de 10^{-7}M . Cada disolución se burbujeó durante 10 minutos. Se trazaron las polarografías diferencial

de pulsos para el H_3PO_4 5.5 M sólo y en presencia de las diferentes -
 concentraciones de Cu^{II} . El barrido de potencial se realizó de 0.250 a
 -0.300 V/ECS_{mod.}

Los resultados se presentan en la tabla 3 y en la figura 3.

TABLA 3. Valores de I_p para diferentes concentraciones de cobre.

$[\text{Cu}^{\text{II}}]$ (moles/l)	i (μA)
residual	0.00
5.0×10^{-6}	0.27
7.5×10^{-6}	0.40
1.0×10^{-5}	0.52
2.5×10^{-5}	1.46
5.0×10^{-5}	2.90



$$r^2 = 0.999; \sigma^2 = 1.18; b = -0.027; m = 5.86 \times 10^4.$$

FIGURA 3. Gráfica de I_p contra concentración de cobre.

El límite de cuantificación del cobre determinado en la mezcla $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M por polarografía diferencial de pulsos se encuentra alrededor de 5×10^{-6} M.

Este límite de cuantificación es mayor que el esperado debido a la interferencia del Fe presente como impureza en el ácido fosfórico-R. A. y cuya concentración es del orden de 10^{-4} - 10^{-3} M.

2) Sistema del Bi^{III} .

a) Resultados obtenidos por polarografía clásica.

Se observa una onda de reducción del bismuto a $E_{1/2} = -0.108\text{V}$ y -0.114V en H_3PO_4 2 y 5.5 M, respectivamente.

De la misma manera que para el cobre, se determinó la reversibilidad del proceso de reducción electroquímica del bismuto. El valor obtenido de las pendientes es de $0.019 \pm 0.001\text{V}$ ($n = 3$), lo cual da indicios de que el proceso es reversible.

b) Polarografía diferencial de pulsos.

El máximo de pico aparece a un valor de potencial de -120 y $-125\text{ mV/ECS}_{\text{mod}}$ en medios 2 y 5.5 M, respectivamente.

Al representar gráficamente $I_p = f(C)$ se obtiene una línea recta.

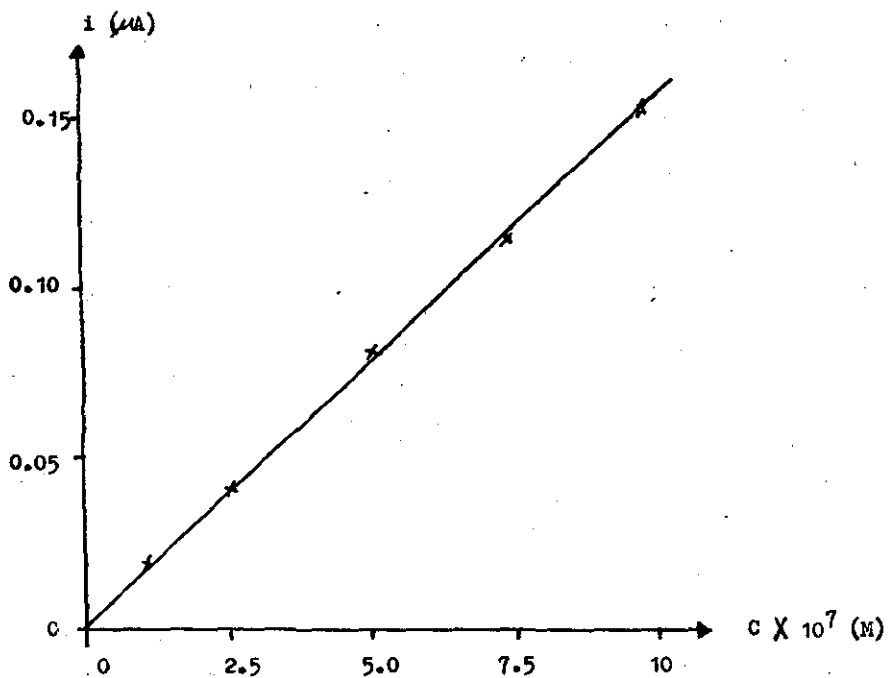
Límite de cuantificación. Se colocaron disoluciones de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M en la celda polarográfica y se agregaron cantidades crecientes de Bi^{III} empezando con una concentración de 10^{-7} M. Cada disolución se burbujeó durante 10 minutos. Se trazaron los polarogramas de polarografía diferencial de pulsos para el H_3PO_4 5.5 M sólo y en presencia de las diferentes concentraciones de Bi^{III} .

El barrido de potencial se realizó de 0.200 a -0.400V con respecto al electrodo de calomelanos modificado.

Los resultados se presentan en la tabla 4 y en la figura 4.

TABLA 4. Valores de I_p para diferentes concentraciones de bismuto.

$[Bi^{III}]$ (moles/l)	i (μA)
residual	0.00
1.0×10^{-7}	0.02
2.5×10^{-7}	0.04
5.0×10^{-7}	0.08
7.5×10^{-7}	0.11
1.0×10^{-6}	0.15



$$r^2 = 0.999; \sigma^2 = 0.003; b = 0.003; m = 1.47 \times 10^5.$$

FIGURA 4. Gráfica de I_p contra concentración de bismuto.

El límite de cuantificación del bismuto determinado en la mezcla $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M por polarografía diferencial de pulsos se encuentra - alrededor de 1.0×10^{-7} M.

3) Sistema del Pb^{II} .

a) Resultados obtenidos por polarografía clásica.

Se observa una onda de reducción del plomo a $E_{1/2} = -0.489\text{V}$ y -0.511V en H_3PO_4 2 y 5.5 M, respectivamente.

Siguiendo el mismo procedimiento que para el cobre, se determinó la reversibilidad del proceso de reducción electroquímica del $\text{Pb}(\text{II})$. El valor obtenido de las pendientes es de $0.028 \pm 0.001\text{V}$ ($n = 2$), lo cual da indicios de que este proceso es reversible.

b) Polarografía diferencial de pulsos.

El máximo de pico aparece a un valor de potencial de -500mV y -520mV con respecto al electrodo de calomelanos modificado en los medios 2 y 5.5 M, respectivamente.

Al representar gráficamente $I_p = f(C)$ se obtiene una línea recta.

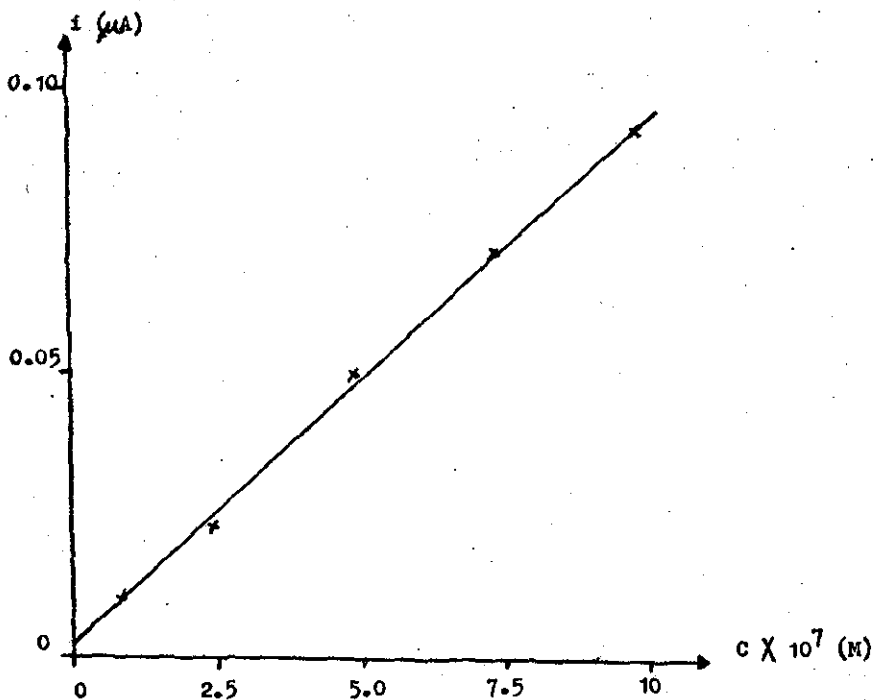
Límite de cuantificación. Se colocaron disoluciones de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M en la celda polarográfica y se agregaron cantidades crecientes de Pb^{II} empezando con una concentración de 10^{-7} M. Cada disolución se burbujeó durante 10 minutos. Se trazaron los polarogramas de polarografía diferencial de pulsos para el H_3PO_4 5.5 M sólo y en presencia de las diferentes concentraciones de Pb^{II} .

El barrido de potencial se realizó de -0.200 a $-0.700\text{V}/\text{ECS}_{\text{mod}}$.

Los resultados se presentan en la tabla 5 y en la figura 5.

TABLA 5. Valores de I_p para diferentes concentraciones de plomo.

$[Pb^{II}]$ (moles/l)	i (μA)
residual	0.00
1.0×10^{-7}	0.01
2.5×10^{-7}	0.02
5.0×10^{-7}	0.05
7.5×10^{-7}	0.07
1.0×10^{-6}	0.09



$r^2 = 0.995$; $\sigma^2 = 0.001$; $b = 0.0003$; $m = 9.16 \times 10^4$.

FIGURA 5. Gráfica de I_p contra concentración de plomo.

El límite de cuantificación del plomo determinado en la mezcla $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M por polarografía diferencial de pulsos se encuentra alrededor de 1.0×10^{-7} M.

4) Sistema del Cd^{II} .

a) Resultados obtenidos por polarografía clásica.

A continuación se presenta una extensión de los resultados del trabajo que se realizó como tesis de licenciatura (13) acerca del comportamiento electroquímico del cadmio.

a.1) Influencia de algunos aniones sobre el dominio de electroactividad de las mezclas $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 2, 5.5 y 11.5 M.

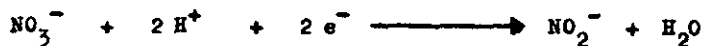
Se prepararon disoluciones de cada uno de los siguientes aniones: Cl^- , SO_4^{2-} , F^- y NO_3^- en concentraciones de 10^{-2} , 10^{-1} y 1 M en H_3PO_4 2, 5.5 y 11.5 M.

Cada disolución se colocó en la celda polarográfica y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos.

Los barridos de potencial se realizaron de 0.5 a $-1.5 \text{ V/ECS}_{\text{mod}}$ en los medios 2 y 5.5 M y de 0.3 a -1.2 V en el medio 11.5 M (intervalos de potencial que corresponden a los respectivos dominios de electroactividad de las respectivas mezclas).

A partir de los polarogramas obtenidos se constata que los iones Cl^- , SO_4^{2-} y F^- no modifican los dominios de electroactividad de las respectivas mezclas estudiadas, mientras que el ion nitrato desplaza la barrera de reducción hacia potenciales menos negativos. Cuando la concentración del ion nitrato aumenta en un factor de 10^3 , el dominio de electroactividad se modifica en 300, 500 y 400 mV para las mezclas 2, 5.5 y 11.5 M, respectivamente. En estos tres medios el dominio de electroactividad no se modifica más respecto al obtenido para concen-

traciones mayores a 1 M. Este desplazamiento se puede deber posiblemente a la reducción del ion nitrato:



y a su absorción sobre el electrodo.

a.2) Influencia de aniones sobre la onda de reducción del cadmio.

Se prepararon disoluciones de cadmio en concentración 10^{-3} M en H_3PO_4 2, 5.5 y 11.5 M y se agregaron cantidades crecientes de los aniones estudiados en el inciso anterior para tener concentraciones finales comprendidas entre 10^{-2} y 1 M.

Cada disolución se colocó en la celda polarográfica y se burbujó nitrógeno durante 10 minutos. En todos los casos el barrido de potencial se realizó de -0.45 a -1.00 V/ECS_{mod}.

A partir de los polarogramas obtenidos se observa que:

- 1) el cadmio se reduce electroquímicamente en los medios 2, 5.5 y 11.5 M a valores de potencial de media onda de -0.576, -0.586 y -0.585V con respecto al ECS_{mod}, respectivamente.
- 2) en ningún caso la presencia de iones SO_4^{2-} y F^- modifican la onda de reducción.
- 3) cuando se agregan cantidades crecientes de iones NO_3^- se observa un aumento en el valor de la corriente límite de difusión (debido posiblemente a un fenómeno electrocatalítico, es decir, el cadmio que se reduce electroquímicamente se oxida químicamente en presencia de nitratos para después electroreducirse una vez más, por lo cual el valor de la corriente límite de difusión aumenta). En la tabla 6 se dan los valores de i_d para diferentes valores de concentración de ion nitrato.

TABLA 6. Valores de i_d del cadmio en presencia de iones nitrato.

	$[\text{NO}_3^-] \text{ (M)}$	10^{-2}	10^{-1}	1
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$	2 M	3.3	3.7	3.7
	5.5 M	2.4	2.8	2.8
	11.5 M	1.5	— [#]	— [#]
$i_d \text{ (}\mu\text{A)}$				

En el medio $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 11.5 M en presencia de ion nitrato en concentración de 10^{-1} y 1 M no se observa la onda de reducción del cadmio ya que la barrera de reducción se encuentra a un potencial menos negativo que el correspondiente a la reducción del cadmio en este medio.

4) cantidades crecientes de iones cloruro desplazan la onda de reducción del cadmio hacia potenciales catódicos. En un estudio anterior (13) se pudo determinar que este desplazamiento se debe a la formación de complejos del cadmio con iones cloruro. En la tabla 7 se dan los valores de potencial de media onda del cadmio en presencia de iones cloruro en los diferentes medios.

TABLA 7. Valores de $E_{1/2}$ del cadmio en presencia de iones cloruro.

$H_2O-H_3PO_4$	$E_{1/2}$ (mV)		
2 M	-576	-590	-634
5.5 M	-588	-622	-684
11.5 M	-588	-606	-674
$[Cl^-]$ (M)	10^{-2}	10^{-1}	1

A partir de los valores anteriores se determina que la diferencia de potencial de media onda entre disoluciones que contienen cadmio sólo y cadmio en presencia de cloruros 1 M en los medios 2, 5.5 y 11.5 M es de 58, 98 y 89 mV, respectivamente.

b) Polarografía diferencial de pulsos.

Se observa que las señales correspondientes a las soluciones de Cd(II) presentan un máximo a un valor de potencial de -0.640, -0.625 y -0.625 V en los medios 2, 5.5 y 11.5 M de H_3PO_4 , respectivamente.

Al representar gráficamente $I_p = f(C)$ se obtiene una línea recta.

Límite de cuantificación. Se colocaron disoluciones de $H_2O-H_3PO_4$ 5.5 M en la celda polarográfica y se agregaron cantidades crecientes de Cd^{II} empezando con una concentración de 10^{-7} M. Cada disolución se burbujeó durante 10 minutos. Se trazaron los polarogramas de polarografía diferencial de pulsos para el H_3PO_4 5.5 M sólo y en presencia de las diferentes concentraciones de Cd^{II} .

El barrido de potencial se realizó de -0.200 a -0.800 V/ECS_{mod}.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que el límite de cuantificación determinado en la mezcla $H_2O-H_3PO_4$ 5.5 M por polarografía diferencial de pulsos se encuentra alrededor de 1.0×10^{-7} M.

b.1) Influencia del Pb^{II} en la determinación del Cd.

Dado que los E_p para el Pb y el Cd tienen valores muy cercanos y que estas dos especies generalmente se encuentran presentes en el ácido fosfórico industrial, es de sumo interés conocer la influencia del Pb sobre la señal polarográfica del Cd.

Se prepararon disoluciones de cadmio en concentración 10^{-5} M (concentración en la que generalmente se encuentra el Cd en el ácido fosfórico industrial) y se agregaron cantidades crecientes de Pb para tener concentraciones finales comprendidas entre 10^{-5} y 10^{-3} M.

Cada disolución se colocó en la celda polarográfica y se burbujeeó nitrógeno durante 10 minutos. Se trazaron los polarogramas correspondientes a cada disolución. El barrido de potencial se realizó de -0.200 a -0.800 V/ECS_{mod}.

De los polarogramas obtenidos se observa que la adición progresiva de Pb^{II} perturba la determinación de Cd^{II} . Resulta difícil, en las condiciones en las cuales se trabajó, determinar Cd^{II} 10^{-5} M con buena precisión y exactitud en presencia de Pb^{II} superior a 4×10^{-4} M, debido a que para esta concentración de Pb^{II} , la altura del pico del Cd^{II} se modifica.

Considerando que el cadmio se encuentra en el ácido fosfórico industrial en concentración de 10^{-5} M y el Pb en concentración de 10^{-4} a 10^{-5} M, es posible determinar Cd sin interferencia del Pb en estas condiciones.

Por otra parte, la posible interferencia puede disminuirse utilizando el método de incrementos por adición de muestra para esta determinación.

5) Sistema del Sn^{II}.

a) Resultados obtenidos por polarografía clásica.

El polarograma correspondiente a una disolución que contiene Sn(II) en concentración 10^{-3} M introducido como SnCl₂ muestra dos ondas: una de reducción con $E_{1/2} = -0.531$ y -0.519 V y otra de oxidación con $E_{1/2} = -0.112$ y -0.112 V en H₃PO₄ 2 y 5.5 M, respectivamente. (Fig. 6). El polarograma correspondiente a una disolución que contiene Sn(IV) 10^{-3} M introducido como SnCl₄ no muestra ninguna onda.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito para el cobre, se determinó la reversibilidad de los procesos de oxidación y de reducción electroquímica del Sn^{II}. Los valores obtenidos de las pendientes son: 0.020 ± 0.001 V, $n = 2$ (onda de oxidación) y 0.029 ± 0.001 V, $n = 2$ (onda de reducción). Por consiguiente, se puede afirmar que la oxidación electroquímica del Sn(II) es lenta al e.g.m..

b) Polarografía diferencial de pulsos.

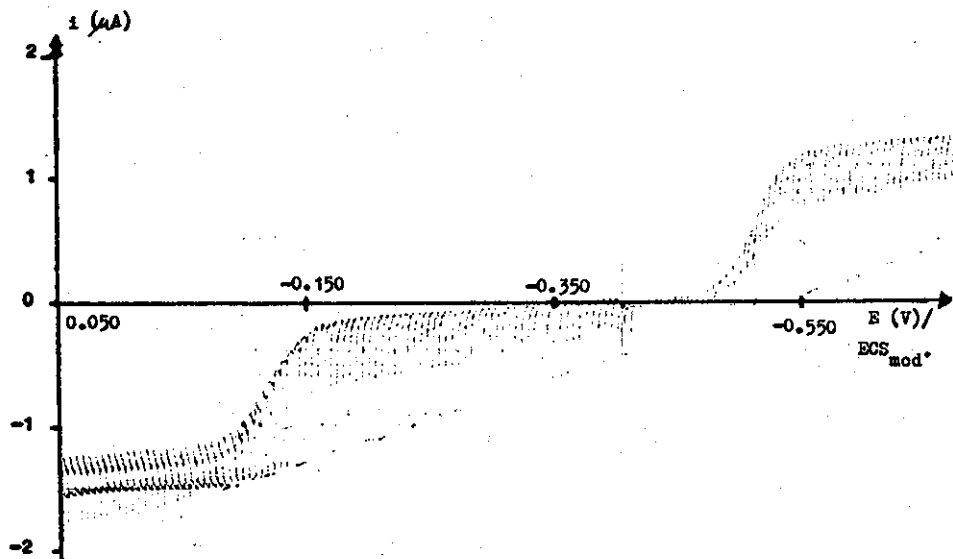
El máximo de pico aparece a un valor de potencial de -0.100 , -0.540 y de -0.100 y -0.530 V en los medios 2 y 5.5 M, respectivamente.

Al representar gráficamente $I_p = f(C)$ se obtiene una línea recta.

Límite de cuantificación. Se colocaron disoluciones de H₂O-H₃PO₄ 5.5 M en la celda polarográfica y se agregaron cantidades crecientes de Sn^{II} empezando con una concentración de 10^{-7} M. Cada disolución se burbujó durante 10 minutos. Se trazaron los polarogramas para el H₃PO₄ 5.5 M sólo y en presencia de las diferentes concentraciones de Sn^{II}.

El barrido de potencial se realizó de 0.100 a -0.800 V/ECS_{mod}.

Los resultados se presentan en la tabla 8 y la figura 7.



sensibilidad: $10 \mu\text{A}$ dir. de barrido: catódica
 tiempo de goteo: 1 gota/s vel. de barrido: 5 mV/s

FIGURA 6. Polarografía clásica de una solución de SnCl_2 .

TABLA 8. Valores de $I_{p(\text{red})}$ para diferentes concentraciones de estaño.

$[\text{Sn}^{\text{II}}]$ (moles/l)	i (μA)
residual	0.00
1.0×10^{-7}	0.01
2.5×10^{-7}	0.02
5.0×10^{-7}	0.05
7.5×10^{-7}	0.07
1.0×10^{-6}	0.10

El límite de cuantificación del Sn^{II} determinado en la mezcla $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M por polarografía diferencial de pulsos se encuentra alrededor de $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

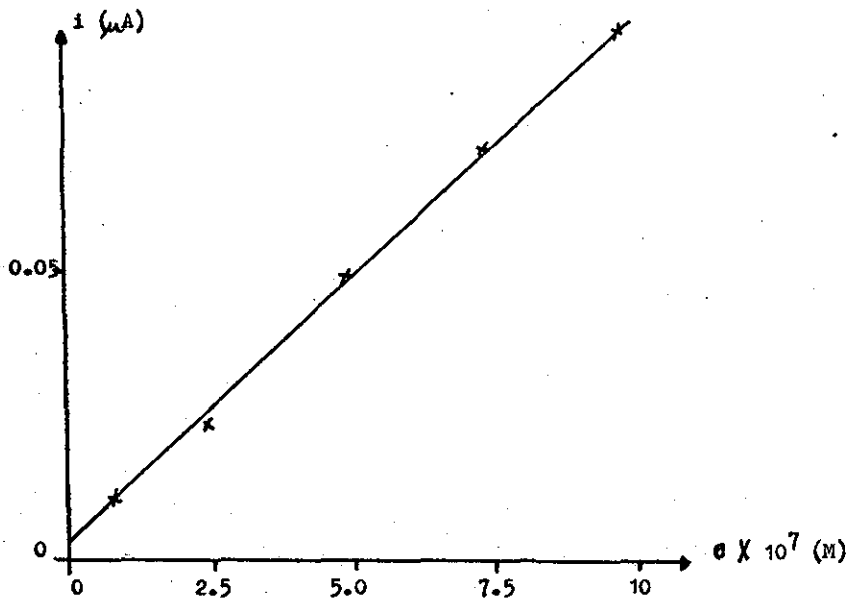


FIGURA 7. Gráfica de I_p contra concentración de estaño.

Impurezas de Alto Valor Comercial.

1) Sistema del U^{VI} .

a) Resultados obtenidos por polarografía clásica.

Se observa una onda de reducción del uranio a $E_{1/2} = -0.163V$ y $-0.153 V$ en H_3PO_4 2 y 5.5 M, respectivamente.

b) Polarografía diferencial de pulsos.

El máximo de pico aparece a un valor de potencial de -170 y -160 mV/ECS_{mod} en los medios 2 y 5.5 M, respectivamente.

Al representar gráficamente $I_p = f(C)$ se obtiene una línea recta.

Límite de cuantificación. Se colocaron disoluciones de $H_2O-H_3PO_4$ 5.5 M en la celda polarográfica y se agregaron cantidades crecientes de U^{VI} empezando con una concentración de 10^{-7} M. Cada disolución se burbujeó durante 10 minutos. Se trazaron los polarogramas para el H_3PO_4 5.5 M sólo y en presencia de las diferentes concentraciones de

U^{VI}. El barrido de potencial se realizó de 0.250 a -0.400 V/ECS_{mod}.

Los resultados se presentan en la tabla 9 y en la figura 8.

TABLA 9. Valores de I_p para diferentes concentraciones de uranio.

[U ^{VI}] (moles/l)	i (μ A)
residual	0.00
1.0×10^{-6}	0.02
2.5×10^{-6}	0.04
5.0×10^{-6}	0.09
7.5×10^{-6}	0.13
1.0×10^{-5}	0.17

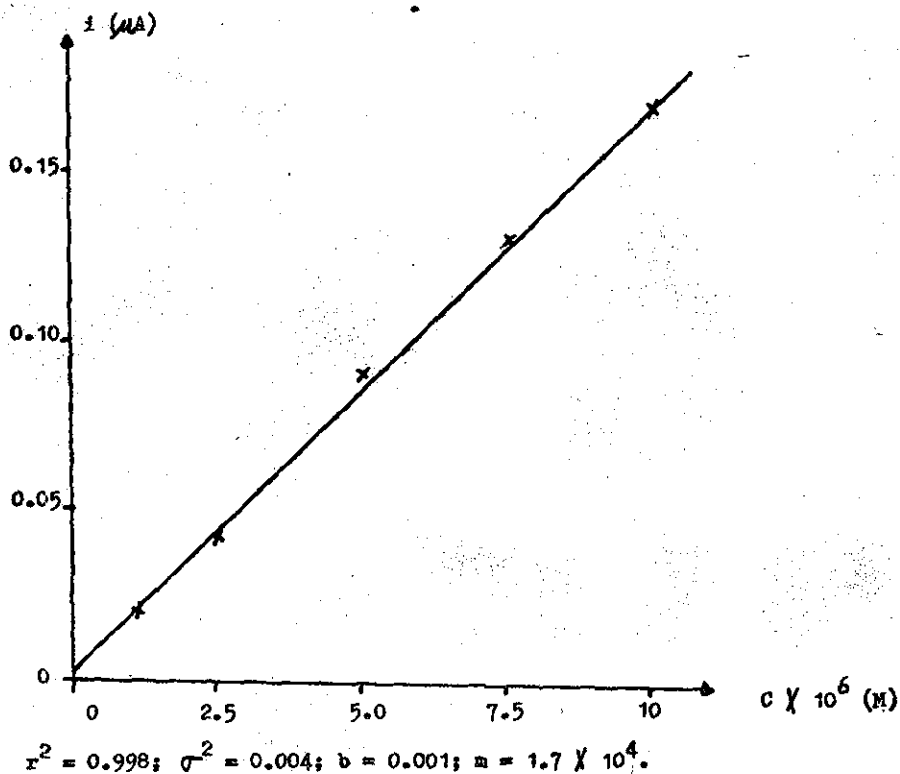


FIGURA 8. Gráfica de I_p contra concentración de uranio.

El límite de cuantificación del U(VI) determinado en la mezcla—
 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.5 M por polarografía diferencial de pulsos se encuentra -
alrededor de 1.0×10^{-6} M.

Impurezas Indeseables por su Reactividad Química.

1) Sistema del Fe^{III} .

a) Resultados obtenidos por polarografía clásica.

Se observa una onda de reducción del Fe a $E_{1/2} = 0.160 \text{ V} -$
y 0.140 V en H_3PO_4 2 y 5.5 M, respectivamente.

Siguiendo el mismo procedimiento que para el cobre, se determinó
la reversibilidad del proceso de reducción electroquímica del $\text{Fe}(\text{III})$.
El valor obtenido de las pendientes es de $0.059 \pm 0.001 \text{ V}$ ($n = 1$), lo
cual da indicios de que este proceso es reversible.

b) Polarografía diferencial de pulsos.

El máximo de pico aparece a un valor de potencial de 150 y
 $130 \text{ mV/ECS}_{\text{mod}}$ en los medios 2 y 5.5 M, respectivamente.

Al representar gráficamente $I_p = f(C)$ se obtiene una línea recta.

Límite de cuantificación. Dado que el ácido fosfórico R. A. con-
tiene al Fe como impureza en concentración de $10^{-4} - 10^{-3}$ M, no se de-
terminó el límite de cuantificación del $\text{Fe}(\text{III})$.

Aplicación.

1. Identificación de los Elementos Presentes en el Acido Fosfórico In-
dustrial Concentrado.

El polarograma correspondiente a un ácido fosfórico industrial -
concentrado obtenido por vía húmeda, se presenta en la figura 9.

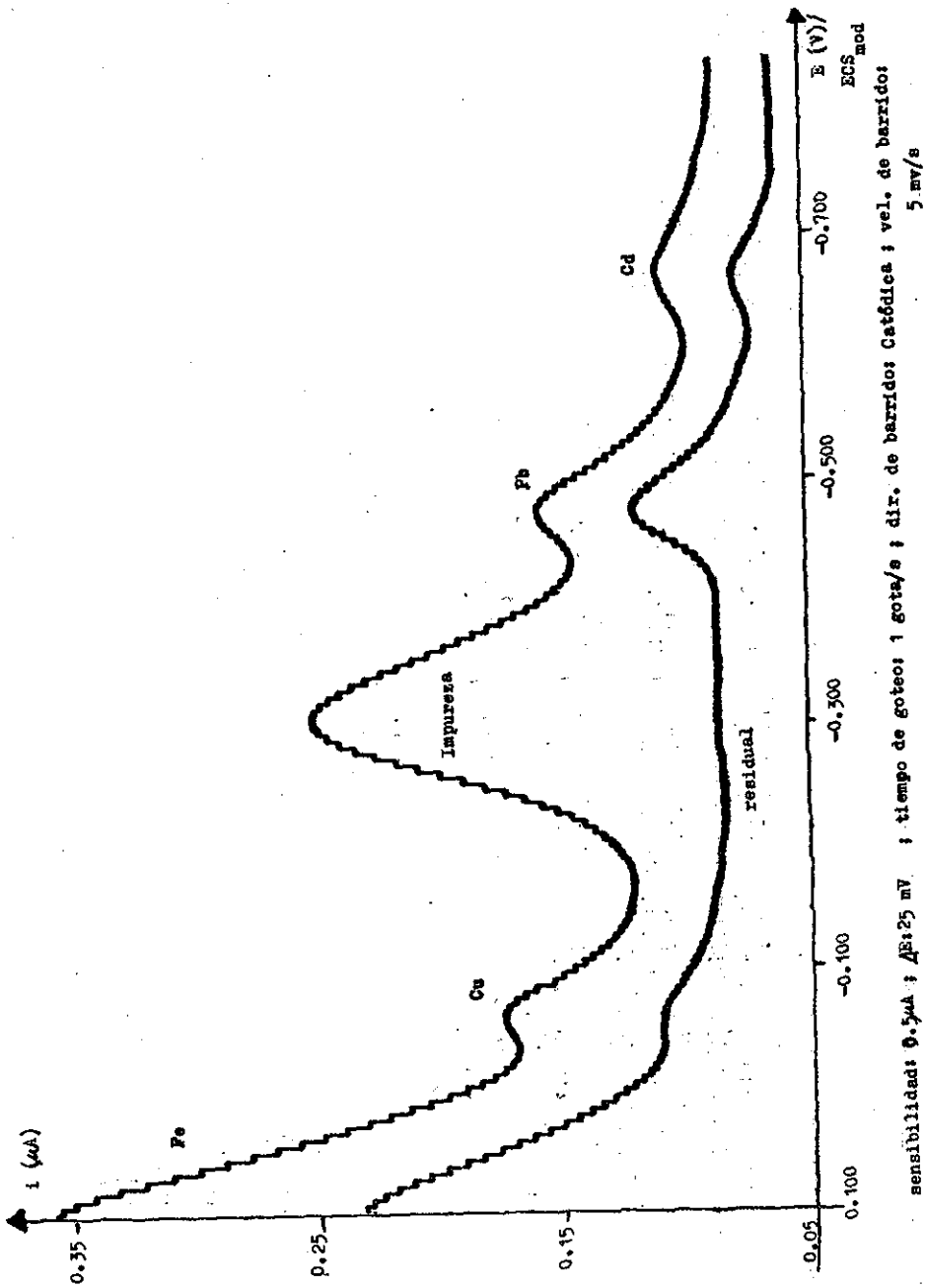


FIGURA 9. Polarografía diferencial de pulsos del ácido fosfórico industrial.

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

Se constata la presencia de varios picos ($E_{p1} = 200$ mV, $E_{p2} = -20$ mV, $E_{p3} = -310$ mV, $E_{p4} = -500$ mV y $E_{p5} = -640$ mV/ECS_{mod}). La identificación de estos picos se hizo con base en los valores de E_p previamente determinados para los elementos traza más comúnmente presentes en el ácido fosfórico. Los potenciales de pico observados para las diferentes especies químicas se dan en la tabla 2 (pag. 32).

Una vez identificadas las especies se añadieron cantidades crecientes de cada una con el objeto de ratificar ó rectificar si efectivamente los picos correspondían a estas especies.

De esta manera se establece que E_{p1} corresponde a Fe, E_{p2} a Cu, E_{p4} a Pb y E_{p5} a Cd.

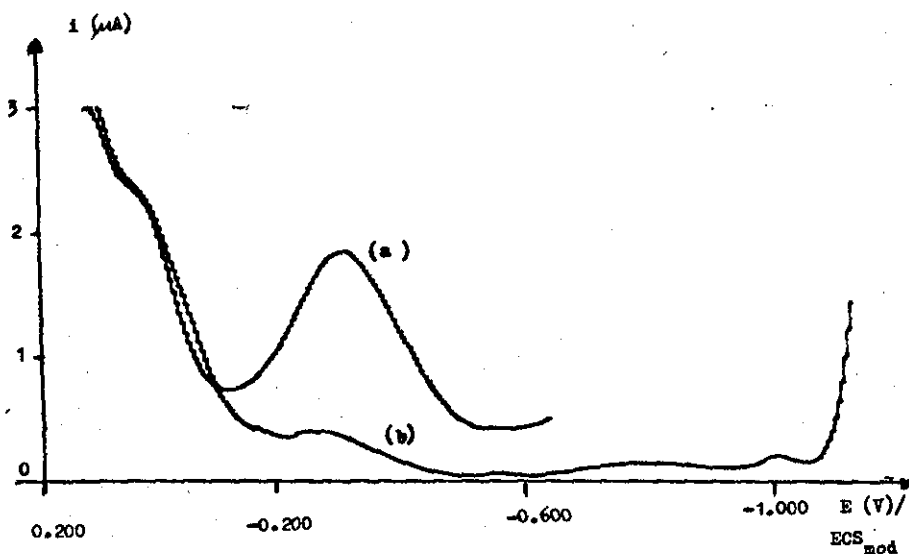
Se observa también, que E_{p3} no corresponde a ninguno de los cationes estudiados (Nota 1).

Se observa que en el caso del Pb, otras especies pueden interferir en su determinación (en particular el Sn(II), que tiene un E_p muy cercano. Sin embargo, el Sn(II) se encuentra por lo general en concentraciones extremadamente bajas en el H_3PO_4 industrial).

NOTA 1. Dado que E_{p3} no corresponde a ningún valor de potencial de pico de los cationes estudiados, se hicieron ensayos para determinar si se trataba de materia orgánica. Se probaron diferentes oxidantes con el objeto de destruir la materia orgánica. Se observa que al añadir $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , H_2O_2 , y $HClO_4$, el pico no sufre ninguna modificación. Sin embargo, al adicionar cantidades crecientes de iones NO_3^- (en forma de $NaNO_3$), el pico disminuye de altura hasta desaparecer, observándose la formación de un precipitado blanco en la solución de ácido fosfórico industrial 2 M.

Es interesante señalar que se ha podido constatar experimentalmente que tensoactivos catiónicos tales como alquil-bencil-aminas cuater

naros presentan una onda de reducción con un $E_{1/2} = -0.300 \text{ V/ECS}_{\text{mod}}^-$ en H_3PO_4 2 N (Fig. 10). En la literatura (38) se reporta que estos tensoactivos se pueden eliminar mediante su precipitación con iones NO_3^- . Por consiguiente la aparición de un precipitado blanco en las soluciones de H_3PO_4 industrial al agregar iones NO_3^- y la desaparición del pico en cuestión permiten pensar que la impureza electroactiva sea un tensoactivo.



sensibilidad: $10 \mu\text{A}$
 ΔE_s : 25 mV
 tiempo de goteos: 1 gota/s

dir. de barridos: catódica,
 vel. de barridos: 5 mV/s

FIGURA 10. Polarograma de tensoactivo en H_3PO_4 (a); y (b) al agregar iones NO_3^- .

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2. Cuantificación de Cu, Pb y Cd contenidos en el H_3PO_4 industrial.

La determinación se realizó por polarografía diferencial de pulsos mediante el método de incrementos por adición de muestra.

A 50 ml de solución de ácido fosfórico R. A. en concentración 2M, se le agregaron cantidades crecientes de soluciones estándares (se agregaron estándares de 5 ppm de 0.5 en 0.5 ml preparados a partir de estándar de 1000 ppm), de cada uno de los iones a determinar. Después de cada adición se burbujó nitrógeno durante 10 minutos y se trazaron los polarogramas correspondientes. A continuación en la tabla 10 se dan los valores de I_p para cada catión y a cada concentración.

TABLA 10. Valores de I_p para diferentes concentraciones de Cu, Pb y Cd.

C (ppm)	I_p (μA)		
	Cu	Pb	Cd
0.05	0.04	0.01	0.02
0.10	0.08	0.03	0.06
0.15	0.11	0.04	0.07
0.20	0.15	0.05	0.11
0.25	0.19	0.07	0.13
0.30	0.23	0.08	0.17
0.35	0.28	0.09	0.19
0.40	0.31	0.10	0.21

Posteriormente se agregaron de 0.5 en 0.5 ml de H_3PO_4 industrial, se burbujó nitrógeno después de cada adición y se trazaron los polarogramas correspondientes.

A continuación se dan los valores de I_p para cada catión después de cada adición.

TABLA 11. Valores de I_p después de agregar H_3PO_4 industrial.

ml de H_3PO_4 ind. conc.	I_p (μA)		
	Cu	Pb	Cd
0.5	0.35	0.14	0.22
1.0	0.40	0.17	0.24
1.5	0.44	0.21	0.25
2.0	0.48	0.26	0.26

Las concentraciones determinadas de cobre, plomo y cadmio en el ácido fosfórico industrial concentrado se presentan en la tabla 12.

TABLA 12. Concentraciones de Cu, Pb y Cd determinadas en el ácido fosfórico industrial concentrado.

Catión	C (ppm)
Cu^{II}	5.6 ± 0.5
Pb^{II}	16.2 ± 4
Cd^{II}	2.2 ± 0.2

El valor obtenido en la determinación del plomo después de eliminar la impureza fué de $15.3 \pm ppm$.

CONCLUSIONES

1. De los cationes estudiados los que son electroactivos al electrodo de mercurio en medio ácido fosfórico son: Fe^{III} , Cu^{II} , Bi^{III} , U^{VI} , Sn^{II} , Pb^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , V^{III} y Zn^{II} .
2. Los valores de límites de cuantificación determinados por polarografía diferencial de pulsos para cada catión en H_3PO_4 5.5 M se encuentran alrededor de 1.0×10^{-7} M excepto cuando existe alguna interferencia (caso particular del Cu y U).
3. Se pudieron determinar simultáneamente Cu, Pb y Cd en el ácido fosfórico industrial por polarografía diferencial de pulsos. Dada la posible influencia de otros cationes y dependiendo de su concentración es necesario tener presente sus posibles efectos.
4. Considerando que el cadmio se encuentra en el ácido fosfórico industrial por lo general en concentraciones de 10^{-5} M y el Pb en concentración 10^{-5} - 10^{-4} M, es posible determinar Cd sin que el Pb presente interferencia.
5. Es posible determinar U por polarografía diferencial de pulsos en presencia de Cu, Pb, Cd, As, pero no en presencia de Bi, Sn y Fe — (Se consideran las concentraciones habituales en el ácido fosfórico).
6. No es posible determinar Ni^{II} , V^{III} y Zn^{II} mediante técnicas polarográficas en H_3PO_4 debido a que sus reducciones tienen lugar en valores de potencial muy cercanos al de la barrera de reducción.
7. La polarografía diferencial de pulsos es una técnica versátil que permite realizar análisis rápidos y directos de ciertas especies — presentes a nivel de trazas en el ácido fosfórico.

ANEXO

1. Equipo utilizado para el desarrollo del trabajo experimental.

- a) Polarógrafo P. A. R. modelo 174 A.
- b) Balanza Mettler. Tipo H15
- c) Graficador modelo RE 0074 X-Y Recorder.

2. Reactivos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental.

Reactivo	Pureza	Marca
Hg	Tridestilado	Química Industrial Carmo.
KCl	R. A.	Merck.
H_3PO_4	85 %	Merck.
Cationes en solución	Patrones para absorción atómica	Merck.

BIBLIOGRAFIA

1. Habashi, F.. The recovery of uranium from phosphate rock. Progress and problems. IMPHOS (1980).
2. Carr, C. D. and Borst, J. E.. Applications of an inductively Coupled Plasma Spectrometer to the Analysis of Difficult Samples. Applied - Research Laboratories.
3. Vladimirska, T. N. et al. Determination of iron (III) in extraction phosphoric acid, pyrophosphoric acid, and pyrophosphates of alkali-metals. *Zavod. Lab.* 34 [1], 1287-8 (1968) (URSS). (C. A. 70, — 83968r (1968)).
4. Shafran, I. G. et al. Determination of 2×10^{-4} % iron in phosphoric acid. *Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep.* [15], 131-3 (1968) — (URSS). (C. A. 69, 92650n (1968)).
5. Kennedy, E. D. and Pennel, E. E.. Industrial applications of the — semiautomated fluorine analyser. *Amer. Chem. Soc., Div. Water Waste Chem. Preprints.* 7 [1], 235 (1967). (C. A. 66, 111217h (1967)).
6. Czech, F. W. and Hrycyshyn, T. P.. Determination of fluoride in — phosphate shale and phosphoric acid. *Automat. Anal. Chem.*, 1, 273-8 (1968). (C. A. 71, 27182p (1969)).
7. Johnson, D. A. and Florence, T. M. Spectrophotometric determination of uranium (VI) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino-phenol. *Anal. Chim. Acta.* 53 [1], 73-9 (1971).
8. Shalagina, L. V. et al. A standardized method of determination of — manganese content in reagent-grade, thermal-process, and wet-process phosphoric acids with formaldoxime. *Khim. Prom-st., Ser.* [5], 20-2 (1981) (URSS). (C. A. 95, 161385f (1981)).

9. Hill, W. L. et al. Minor metallic constituents of phosphate rock. - *Indus. Eng. Chem.* 24 [11], 1306-12 (1932).
10. Yakagisawa, M. et al. Determinations of traces of calcium in phosphoric acid and its salts by atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 14, 933-6 (1967).
11. Sautina, E. L. et al. Determination of the heavy metal content in thermal-process phosphoric acid and phosphorus salts by atomic absorption. *Khim. Prom-st., Ser.* [3], 17-20 (1981) (URSS). (C. A. — 25, 161384e (1981)).
12. Oldham, K. B. and Parry, E. P. Characterization of electrode reversibility by pulse polarography. *Anal. Chem.* 42 [2], 229-33 (1970).
13. González, J. L. y De Gyves, J.. Determinación de cadmio en $H_2O-H_3PO_4$ 5.5 M por métodos polarográficos. Tesis. Fac. de Química. U. N. A. M. (1983).
14. Buldini, P. L. et al. Polarographic determination of arsenic in — electronic grade phosphoric acid. *Mikrochim. Acta.* 2 [1-2], 149-58 (1979). (C. A. 21, 186065g (1979)).
15. Buldini, P. L. et al. Rapid determination of trace impurities in — electronic grade reagent by differential pulse polarography. *Mikrochim. Acta.* 1 [5-6], 423-34 (1980). (C. A. 23, 214916x (1980)).
16. Komatsu, M. et al. Anodic stripping polarographic determination of antimony in phosphoric and sulfuric acids. *Bunseki Kagaku.* 23 [8], 947-9 (1974). (C. A. 81, 180857p (1974)).
17. Specker, H. and Trub, R.. Determination of traces of lead in concentrated phosphoric acid by anodic amalgam voltametry. *Z. Anal. - Chem.* 186, 123-7 (1962). (C. A. 57, 9202b (1962)).
18. Louis, C. et Bessiere, J.. Contribution a l'étude physico-chimique des solutions concentrées en acide phosphorique par voie electrochimique. Diagramme potentiel-acidité, solvatation des ions. Tesis-

- de Grado. Universidad de Nancy I, Francia (1983).
19. Louis, G. et Bessiere, J.. Anal. Letters. 13 [A11], 937-46 (1980).
 20. Pascal, P.. Nouveau traité de chimie minérale. Masson et Cie. Tomo VIII 729-39. Paris, Francia (1963).
 21. Plazanet, C. et Lamache, M.. Comportement électrochimique de l'uranium, du fer et du vanadium, dans l'acide orthophosphorique et — dans le mélange H_3PO_4 5M - HF 1M. Étude cinétique de la réduction de l'uranium (VI) par le fer (II). Electrochimica Acta. 26, 45-57 (1981).
 22. Belcadi, S. et Elkaceni, K.. Comportement électrochimique de l'uranium (VI) et de l'uranium (IV) dans des solutions d'acide phosphorique. 735-42. IMPHOS (1980).
 23. Vulikh, A. I. et al. Removal of arsenic from phosphoric acid by — using antimony pentasulfide. Khim. Prom. 44 [10], 758-9 (1968) — (URSS). (C. A. 70, 21370c (1969)).
 24. Rowalczyk, M. et al. Purification of technical-grade phosphoric — acid. Patente polaca 73688 (1976). (C. A. 90, 124009n (1979)).
 25. Schertzer, J.. Purifying phosphoric acid. Patente U. S. A. 3449074 (1969). (C. A. 71, 31880g (1969)).
 26. Moore, W. P. et al. Magnesium separation from wet-process phosphoric acid. Patente alemana 2046295 (1971). (C. A. 75, 8041h (1971)).
 27. Procca. Purifying wet-process phosphoric acid. Patente francesa — 1439223 (1966). (C. A. 65, 19743e (1966)).
 28. Dow Chemical Co.. Removal of titanium from phosphoric acid. Patente Paises Bajos 6606839 (1966). (C. A. 66, 77824s (1967)).
 29. Dow Chemical Co.. Removal of calcium from phosphoric acid. Patente Paises Bajos 6606840 (1966). (C. A. 66, 77825t (1967)).



30. Monsanto, Co.. Purification of phosphoric acid. Patente Payses Ba-
jos 6604002 (1966). (C. A. 66, 117469p (1967)).
31. Parks, K. L. and Randolph, D. R.. Purification of phosphoric acid.
Patente U. S. A. 3328123 (1967). (C. A. 67, 55706y (1967)).
32. Zhuzeev, T. Zh. and Ezhakou, O. Ya.. Purifying phosphoric acid. Pa-
tente URSS SU 983041 (1981). (C. A. 98, 218071u (1963)).
33. Schallert, P. O. and Fite, C. G.. Purifying crude phosphoric acid-
by complexing with isopropyl ether. Patente U. S. A. 3318661 ---
(1967). (C. A. 67, 34534a (1967)).
34. Guer, J. P. et Floreaning, A.. Nouvelle source d'acide phosphori-
que tres pur: procédé "Double Solvant". IMPHOS (1980).
Maldovan, I. et al. Étude de l'extraction par solvants appliquée a
l'obtention de l'acide phosphorique pur, des phosphates alcalins -
et de l'acide superphosphorique. IMPHOS (1980).
35. Altschuler, Z. S.. The bearing of geochemistry on the recovery of-
uranium and rare earths in phosphorites. IMPHOS (1980).
36. Habashi, F.. The recovery of uranium from phosphate rock. Progress
and problems. IMPHOS (1980).
Mstatf, D.. Influence de procédé de fabrication d'acide phosphori-
que sur l'extraction de l'uranium. IMPHOS (1980).
Dobrowolski, J. et Walewski, M.. Étude de l'extraction de l'uranium
(IV) contenu dans l'acide phosphorique a l'aide d'acides octylphog
phoriques. IMPHOS (1980).
37. Deleon, A. and Lazarevic, M.. Possibilities for recovery of ura-
nium as a by-product in the production of phosphate fertilizers -
and tripolyphosphate. Recovery Uranium, Prom. Symp. (1970).
38. The Merck Index. 9a. Ed.

39. J. Robin. Introduction aux Méthodes Electrochimiques. Ed. Masson-
et C^{ie}. Paris, Francia (1967).
40. Schmidt, H. and Stackelberg, M.. Modern Polarographic Methods. Aca
demic Press. EE. UU. (1963).
41. Bond, A. M.. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry.
Marcel Dekker, Inc.. EE. UU. (1980).
42. Galus, Z.. Fundamentals of Electrochemical Analysis. John Wiley &
Sons Inc.. Polonia (1976).
43. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.. Electrochemicals Methods. Funda-
mentals and Aplications. John Wiley & Sons. EE. UU.

TESTS CON
FALLA DE ORIGEN