

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

“FLOTACIÓN IÓNICA DE Ba^{2+} Y Cd^{2+} EN MEDIOS ÁCIDOS CONCENTRADOS (H_3PO_4)”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. JUANA JUDITH CHÁVEZ ESPÍN



Posgrado
**Ciencias
Químicas**

TUTOR: DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ
AÑO: 2004



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 SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE:	DRA. LUZ ELENA VERA ÁVILA.
VOCAL:	DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ.
SECRETARIO:	DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK.
PRIMER SUPLENTE:	DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL G.
SEGUNDO SUPLENTE:	DRA. MARÍA DEL ROSARIO MOYA HERNÁNDEZ.

SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LAB. 104 DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIF. "B", FACULTAD DE QUÍMICA, U.N.A.M.

LAB. 212 DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, EDIF. "D", FACULTAD DE QUÍMICA, U.N.A.M.

TUTOR DEL TEMA:

DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ.

SUSTENTANTE:

Q. JUANA JUDITH CHÁVEZ ESPÍN.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A CONACyT.

A todas las personas que están atrás de este trabajo.

DEDICATORIA

A DIOS y a mis seres queridos.

ÍNDICE.

TEMA.		PÁGINA.
	GLOSARIO.	I
	RELACIÓN DE FIGURAS, GRÁFICAS Y TABLAS.	III
	RESUMEN.	XIV
	SUMMARY.	XV
1.0	INTRODUCCIÓN.	1
2.0	ANTECEDENTES.	3
2.1	PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL H_3PO_4 Y MEZCLAS $H_3PO_4-H_2O$.	3
2.1.1	PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL H_3PO_4 .	3
2.1.2	PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS MEZCLAS $H_3PO_4-H_2O$.	6
2.2	TÉCNICAS DE SEPARACIÓN POR ADSORCIÓN SOBRE BURBUJAS.	7
2.2.1	FLOTACIÓN IÓNICA.	11
2.2.1.1	METODOLOGÍA	11
2.2.1.2	PARÁMETROS QUE AFECTAN LOS PROCESOS DE FLOTACIÓN.	13
2.2.1.3	CONSIDERACIONES TEÓRICAS.	22
2.2.2	FLOTACIÓN DE PRECIPITADOS.	24
2.2.2.1	FLOTACIÓN DE PRECIPITADOS DE PRIMERA ESPECIE.	25
2.2.2.2	FLOTACIÓN DE PRECIPITADOS DE SEGUNDA ESPECIE.	26

2.2.2.3	FLOTACIÓN SELECTIVA DE PRECIPITADOS.	27
2.3	FLOTACIÓN IÓNICA DE Ba ²⁺ EN MEDIO ACUOSO Y Cd ²⁺ EN MEZCLAS H ₂ O-H ₃ PO ₄ .	28
2.3.1	FLOTACIÓN IÓNICA DE LAURILSULFATO DE BARIO EN MEDIO ACUOSO.	28
2.3.2	FLOTACIÓN IÓNICA DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO EN MEZCLAS H ₂ O-H ₃ PO ₄ .	29
3.0	JUSTIFICACIÓN.	30
4.0	OBJETIVOS.	31
5.0	PARTE EXPERIMENTAL.	32
5.1	REACTIVOS.	32
5.2	EQUIPOS.	32
5.3	MATERIAL.	33
5.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	35
5.4.1	FLOTACIÓN IÓNICA.	36
5.4.1.1	DETERMINACIÓN DE Ba ²⁺ NO FLOTADO.	37
5.4.1.2	DETERMINACIÓN DE Cd ²⁺ NO FLOTADO.	39
5.4.2	PRECIPITACIÓN.	41
5.4.2.1	DETERMINACIÓN DE Ba ²⁺ Y Cd ²⁺ LIBRES.	41
5.4.2.2	DETERMINACIÓN DE LS ⁻ LIBRE.	41
5.4.2.2.1	ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL AMARILLO DE METILO EN CLOROFORMO.	42
5.4.2.2.2	ESPECTRO DE ABOSRCIÓN DEL PAR IÓNICO AMARILLO DE METILO-ION LARUILSULFATO EN CLOROFORMO.	43

5.4.2.2.3	BLANCOS, CURVAS DE CALIBRACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE ION LAURILSULFATO.	44
5.4.2.3	DETERMINACIÓN DE LET ⁻ LIBRE.	46
5.4.2.4	ESPECTROS DE MASAS.	47
5.4.3	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.	47
5.4.3.1	DETERMINACIÓN DE LA TURBIDEZ.	48
5.4.3.2	DETERMINACIÓN DE LA CMC.	48
5.4.3.3	PUNTOS DE FUSIÓN Y TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN.	48
6.0	RESULTADOS.	49
6.1	RECUPERACIÓN POR FLOTACIÓN IÓNICA.	58
6.1.1	RECUPERACIÓN DE BARIOS POR FLOTACIÓN IÓNICA.	58
6.1.2	RECUPERACIÓN DE CADMIO POR FLOTACIÓN IÓNICA.	58
6.2	PRECIPITACIÓN.	58
6.2.1	PRECIPITACIÓN DE LAURILSULFATO DE BARIO.	58
6.2.2	PRECIPITACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.	61
6.2.3	ESPECTROS DE MASAS.	64
6.3	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.	65
6.3.1	TURBIDEZ.	65
6.3.2	DETERMINACIÓN DE LA CMC DEL ION LAURILSULFATO.	70
6.3.3	PUNTOS DE FUSIÓN Y TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN.	70
7.0	DISCUSIÓN.	72

7.1	PROCESO DE FLOTACIÓN IÓNICA.	72
7.1.1	FLOTACIÓN IÓNICA DE LAURILSULFATO DE BARIO.	72
7.1.2	FLOTACIÓN IÓNICA DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.	77
7.2	PRECIPITACIÓN.	79
7.2.1	PRECIPITACIÓN DE LAURILSULFATO DE BARIO.	79
7.2.2	PRECIPITACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.	81
8.0	CONCLUSIONES.	82
8.1	FLOTACIÓN IÓNICA.	82
8.1.1	FLOTACIÓN IÓNICA DE LAURILSULFATO DE BARIO.	82
8.1.2	FLOTACIÓN IÓNICA DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.	83
8.2	PRECIPITACIÓN.	84
8.2.1	PRECIPITACIÓN DE LAURILSULFATO DE BARIO.	84
8.2.2	PRECIPITACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.	86
9.0	RECOMENDACIONES.	87
10.0	SUGERENCIAS PARA UN TRABAJO FUTURO.	88
11.0	ANEXOS.	89
11.1	DETERMINACIÓN DE Ba ²⁺ POR REDISOLUCIÓN ANÓDICA DIFERENCIAL DE PULSOS.	89
11.2	DETERMINACIÓN DE Cd ²⁺ EN H ₃ PO ₄ 2, 4, 5.5 y 8M POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS.	114

11.2.1	CURVAS DE CALIBRACIÓN.	114
11.2.2	CUANTIFICACIÓN DE Cd^{2+} EN H_3PO_4 2, 4, 5.5 Y 8M.	114
11.3	DETERMINACIÓN DEL ION LAURILSULFATO CON AMARILLO DE METILO EN CLOROFORMO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE.	139
11.3.1	ESPECTROS DE ABSORCIÓN.	139
11.3.2	CURVAS DE CALIBRACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL ION LAURILSULFATO.	139
11.4	DETERMINACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE SODIO CON PERMANGANATO DE POTASIO POR POTENCIOMETRÍA A CORRIENTE NULA EN H_3PO_4 2, 4, 5.5 Y 8M.	150
11.5	ESPECTROS DE MASAS FAB^+ Y FAB^- DE LOS PRECIPITADOS $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$ Y $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$.	159
12.0	BIBLIOGRAFÍA.	164

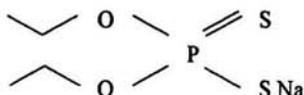
GLOSARIO.

- ADSORCIÓN:** Adherencia de los átomos, iones o moléculas de un gas, un líquido o un sólido a la superficie de otra sustancia, llamada adsorbente.
- ADSORBENTE:** Sustancia que tiene la facultad de condensar o retener moléculas de otra sustancia en su superficie.
- COLECTADO:** Sustancia que se va a separar de una disolución o suspensión que no tiene superficie-activa.
- COLECTOR:** Sustancia que tiene superficie-activa en la interfase aire-líquido y que se adsorbe o reacciona con el colectado.
- COLOIDE:** Sistema en el cual las partículas de una sustancia puede hallarse en suspensión en un líquido, las partículas tienen tamaños de 10^{-5} a 10^{-7} cm de diámetro.
- DECANTACIÓN:** Separación por gravedad de dos o más sustancias no miscibles, de densidad diferente, cuando una de ellas por lo menos es líquido.
- FILTRADO:** Líquido remanente que queda después de filtrar un sólido.
- FILTRACIÓN:** Proceso de separación de partículas sólidas suspendidas de un líquido forzando la mezcla a través de una barrera porosa.
- FILTRO:** Materia porosa a través de la cual se hace pasar un líquido o un gas para eliminar las partículas sólidas que llevan en suspensión o para extraerlos de las sustancias sólidas o pastosas con las cuales se hallan mezclados.
- FLOCULACIÓN:** La combinación o agregación de partículas sólidas suspendidas de tal modo que forman pequeños grumos o mechones de aspecto parecido a la lana.
- FLOTACIÓN:** Proceso para separar sólidos de disoluciones o suspensiones, haciendo pasar burbujas de aire.

HIDRÓFILO: Sustancia que tiene una gran afinidad por unirse o absorber agua.

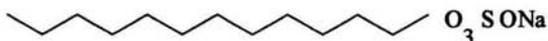
HIDRÓFOTO: Sustancia que posee antagonismo con el agua; incapaz de unirse o mezclarse con agua.

LETNa Dietilditiofosfonato de sodio.



LIOTRÓPICO: Denominación relacionada con los caracteres de adsorción de las sustancias.

LSNa Laurilsulfato de sodio.



PARÁMETRO ϕ : Relación de concentraciones entre colector y colectado ($\phi = \frac{C_x}{C_M}$, donde C_x es la concentración adicionada de colector y C_M es la concentración inicial de colectado, en mol/L).

PRECIPITADO: Pequeñas partículas (mayores a 1 micra) sedimentadas de una suspensión líquida o gaseosa debido a la gravedad o por una descarga eléctrica.

SINTERIZAR Soldar o conglomerar metales pulverulentos o materias plásticas sin alcanzar la temperatura de fusión.

[1-3]

RELACIÓN DE FIGURAS, GRÁFICAS Y TABLAS.

RELACIÓN.		PÁGINA.
Tabla 2.1	Propiedades físicas del ácido fosfórico anhídrido.	4
Tabla 2.2	Propiedades físicas y características de mezclas H_3PO_4 - H_2O a 25 °C y 1 atm [10 - 14].	7
Fig. 2.1	Ángulo de contacto formado por la burbuja de aire en un sólido sumergido en agua [17].	9
Esquema 2.1	Clasificación sistemática de las técnicas de separación por adsorción sobre burbujas [18].	10
Fig. 2.2	Equipo de flotación iónica.	12
Fig. 2.3	Representación esquemática de un ion surfactante ó monómero.	13
Fig. 2.4	Esquema de la orientación de un surfactante en disolución acuosa.	14
Fig. 2.5	Formación de agregados micelares.	14
Fig. 2.6	Variación de la solubilidad de un tensoactivo con la temperatura [20].	15
Fig. 2.7	Solubilidad de un catión en presencia de un surfactante.	17
Fig. 2.8	Adsorción de surfactante. Depósito de primera y segunda monocapas.	21
Tabla 5.1	Preparación de las disoluciones de flotación iónica de laurilsulfato de bario o dietilditiofosfonato de cadmio en ácido fosfórico xM, donde x = 2.0, 4.0, 5.5 ó 8.0.	35
Tabla 5.2	Preparación de las disoluciones de precipitación de laurilsulfato de bario o dietilditiofosfonato de cadmio en ácido fosfórico xM, donde x = 2.0, 4.0, 5.5 ó 8.0.	36
Tabla 5.3	Condiciones óptimas de flotación iónica para $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$.	36
Tabla 5.4	Condiciones óptimas de flotación iónica para $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$.	37

Tabla 5.5	Resumen de estudios electroquímicos para determinar bario en medios ácidos concentrados (H_3PO_4).	38
Tabla 5.6	Potenciales de Cd^{2+} con respecto al electrodo de $Ag/AgCl \downarrow / H_3PO_4$ 0.1M, para diferentes medios ácidos concentrados en H_3PO_4 .	40
Tabla 5.7	Determinación de laurilsulfato de sodio con amarillo de metilo, anaranjado de metilo y rojo de metilo, en presencia de H_3PO_4 .	42
Tabla 5.8	Tratamiento de las disoluciones resultantes de los procesos de precipitación de $Ba(LS)_2 \downarrow$, para determinar LS^- libre.	45
Fig. 5.1	Curva de calibración para el medio H_3PO_4 2.0M.	46
Tabla 6.1	Características del precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 2.0M.	50
Tabla 6.2	Características del precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 4.0M.	50
Tabla 6.3	Características del precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 5.5M.	51
Tabla 6.4	Características del precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 8.0M.	51
Fig. 6.1	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 2.0M.	52
Fig. 6.2	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 4.0M.	52

Fig. 6.3	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 5.5M.	53
Fig. 6.4	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 8.0M.	53
Tabla 6.5	Características del precipitado $Cd(LET)_2\downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 2.0M.	54
Tabla 6.6	Características del precipitado $Cd(LET)_2\downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 4.0M.	54
Tabla 6.7	Características del precipitado $Cd(LET)_2\downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 5.5M.	55
Tabla 6.8	Características del precipitado $Cd(LET)_2\downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 8.0M.	55
Fig. 6.5	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H_3PO_4 2.0M.	56
Fig. 6.6	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H_3PO_4 4.0M.	56
Fig. 6.7	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H_3PO_4 5.5M.	57
Fig. 6.8	Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H_3PO_4 8.0M.	57

Fig. 6.9	Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 2.0M.	59
Fig. 6.10	Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 4.0M.	59
Fig. 6.11	Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 5.5M.	60
Fig. 6.12	Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 8.0M.	60
Fig. 6.13	Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 2.0M.	62
Fig. 6.14	Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 4.0M.	62
Fig. 6.15	Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 5.5M.	63
Fig. 6.16	Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 8.0M.	63
Tabla 6.9	Señales m/z observadas en FAB ⁺ , del precipitado $Ba(LS)_2\downarrow$, para los cuatro medios ácidos concentrados estudiados.	64
Tabla 6.10	Señales m/z observadas en FAB ⁻ , del precipitado $Ba(LS)_2\downarrow$, para los cuatro medios ácidos concentrados estudiados.	64
Tabla 6.11	Señales m/z observadas en FAB ⁻ , del precipitado $Cd(LET)_2\downarrow$, para los cuatro medios ácidos concentrados estudiados.	65
Fig. 6.17	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $Ba(LS)_2\downarrow$, en H_3PO_4 2.0M.	65
Fig. 6.18	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $Ba(LS)_2\downarrow$, en H_3PO_4 4.0M.	66
Fig. 6.19	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $Ba(LS)_2\downarrow$, en H_3PO_4 5.5M.	66
Fig. 6.20	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $Ba(LS)_2\downarrow$, en H_3PO_4 8.0M.	67
Fig. 6.21	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $Cd(LET)_2\downarrow$, en H_3PO_4 2.0M.	68

Fig. 6.22	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$, en H_3PO_4 4.0M.	68
Fig. 6.23	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$, en H_3PO_4 5.5M.	69
Fig. 6.24	Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$, en H_3PO_4 8.0M.	69
Tabla 6.12	Punto de fusión y temperaturas de descomposición de los precipitados $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$ y $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$.	71
Fig. 7.1	Adsorción de monocapas de iones surfactantes en partículas de $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$.	72
Fig. 7.2	Adsorción de una doble capa de tensoactivo, en las partículas de $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$.	73
Fig. 7.3	Desorción de la segunda capa de surfactante, de la partícula $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$.	74
Fig. 7.4	Interacción fisicoquímica: burbuja de aire-ion laurilsulfato, reacción química: $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$.	77
Fig. 7.5	Adsorción de 1ª capa de reactivo precipitante, no adsorción de 2ª capa.	78
Fig. 7.6	Interacción fisicoquímica: burbuja de aire-ion laurilsulfato, reacción química: $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$.	79
Fig. 11.1	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 2 ($\phi = 0.20$, H_3PO_4 2.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	90
Fig. 11.2	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 12 ($\phi = 4.50$, H_3PO_4 2.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	91

Fig. 11.3	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 4.0M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	92
Fig. 11.4	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 13 ($\phi = 4.50$, H_3PO_4 4.0M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	93
Fig. 11.5	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 4 ($\phi = 0.75$, H_3PO_4 5.5M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	94
Fig. 11.6	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 16 ($\phi = 7.00$, H_3PO_4 5.5M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	95
Fig. 11.7	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 6 ($\phi = 1.25$, H_3PO_4 8.0M), 3 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	96
Fig. 11.8	Polarograma del proceso de flotación iónica No. 16 ($\phi = 1.25$, H_3PO_4 8.0M), 3 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	97
Fig. 11.9	Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 2.0M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	98
Fig. 11.10	Polarograma del proceso de precipitación No. 13 ($\phi = 4.50$, H_3PO_4 2.0M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	99
Fig. 11.11	Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 4.0M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	100

Fig. 11.12	Polarograma del proceso de precipitación No. 8 ($\phi = 2.00$, H_3PO_4 4.0M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	101
Fig. 11.13	Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 5.5M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	102
Fig. 11.14	Polarograma del proceso de precipitación No. 12 ($\phi = 4.00$, H_3PO_4 5.5M), 5 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	103
Fig. 11.15	Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 8.0M), 3 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	104
Fig. 11.16	Polarograma del proceso de precipitación No. 10 ($\phi = 3.00$, H_3PO_4 8.0M), 3 μ L de disolución reconstituida y adiciones estándar de Ba^{2+} 0.001M.	105
Tabla 11.1	Cuantificación de Ba^{2+} no flotado en H_3PO_4 2.0M.	106
Tabla 11.2	Cuantificación de Ba^{2+} no flotado en H_3PO_4 4.0M.	107
Tabla 11.3	Cuantificación de Ba^{2+} no flotado en H_3PO_4 5.5M.	108
Tabla 11.4	Cuantificación de Ba^{2+} no flotado en H_3PO_4 8.0M.	109
Tabla 11.5	Cuantificación de Ba^{2+} no precipitado en H_3PO_4 2.0M.	110
Tabla 11.6	Cuantificación de Ba^{2+} no precipitado en H_3PO_4 4.0M.	111
Tabla 11.7	Cuantificación de Ba^{2+} no precipitado en H_3PO_4 5.5M.	112
Tabla 11.8	Cuantificación de Ba^{2+} no precipitado en H_3PO_4 8.0M.	113
Fig. 11.19	Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd^{2+} en H_3PO_4 2.0M.	116
Fig. 11.20	Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd^{2+} en H_3PO_4 4.0M.	118

Fig. 11.21	Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd^{2+} en H_3PO_4 5.5M.	120
Fig. 11.22	Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd^{2+} en H_3PO_4 8.0	122
Fig. 11.23	Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 1 y No. 6 ($\phi = 0.10$ y 1.25 , H_3PO_4 2.0M) 10 mL de disolución reconstituida.	123
Fig. 11.24	Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 2 y No. 7 ($\phi = 0.20$ y 1.50 , H_3PO_4 4.0M) 10 mL de disolución reconstituida.	124
Fig. 11.25	Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 3 y No. 8 ($\phi = 0.50$ y 2.00 , H_3PO_4 5.5M) 10 mL de disolución reconstituida.	125
Fig. 11.26	Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 4 y No. 9 ($\phi = 0.75$ y 2.50 , H_3PO_4 8.0M) 10 mL de disolución reconstituida.	126
Fig. 11.27	Polarogramas de los procesos de precipitación No. 1 y No. 6 ($\phi = 0.10$ y 1.25 , H_3PO_4 2.0M) 10 mL de disolución reconstituida.	127
Fig. 11.28	Polarogramas de los procesos de precipitación No. 2 y No. 7 ($\phi = 0.20$ y 1.50 , H_3PO_4 4.0M) 10 mL de disolución reconstituida.	128
Fig. 11.29	Polarogramas de los procesos de precipitación No. 3 y No. 8 ($\phi = 0.50$ y 2.00 , H_3PO_4 5.5M) 10 mL de disolución reconstituida.	129
Fig. 11.30	Polarogramas de los procesos de precipitación No. 4 y No. 9 ($\phi = 0.75$ y 2.50 , H_3PO_4 8.0M) 10 mL de disolución reconstituida.	130

Tabla 11.9	Cuantificación de Cd^{2+} no flotado en H_3PO_4 2.0M.	131
Tabla 11.10	Cuantificación de Cd^{2+} no flotado en H_3PO_4 4.0M.	132
Tabla 11.11	Cuantificación de Cd^{2+} no flotado en H_3PO_4 5.5M.	133
Tabla 11.12	Cuantificación de Cd^{2+} no flotado en H_3PO_4 8.0M.	134
Tabla 11.13	Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado en H_3PO_4 2.0M.	135
Tabla 11.14	Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado en H_3PO_4 4.0M.	136
Tabla 11.15	Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado en H_3PO_4 5.5M.	137
Tabla 11.16	Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado en H_3PO_4 8.0M.	138
Fig. 11.31	Espectro de absorción del amarillo de metilo en cloroformo, al equilibrio con H_3PO_4 2.0M.	140
Fig. 11.32	Espectro de absorción del par iónico amarillo de metilo-laurilsulfato en cloroformo, al equilibrio con H_3PO_4 2.0M.	141
Fig. 11.33	Curvas de calibración para el medio H_3PO_4 2.0M. a) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-6}\text{M}$, $4 \times 10^{-6}\text{M}$, $7 \times 10^{-6}\text{M}$ y $1 \times 10^{-5}\text{M}$. b) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-5}\text{M}$, $4 \times 10^{-5}\text{M}$ y $7 \times 10^{-5}\text{M}$.	142
Fig. 11.34	Curvas de calibración para el medio H_3PO_4 4.0M. a) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-6}\text{M}$, $4 \times 10^{-6}\text{M}$, $7 \times 10^{-6}\text{M}$ y $1 \times 10^{-5}\text{M}$. b) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-5}\text{M}$, $4 \times 10^{-5}\text{M}$, $7 \times 10^{-5}\text{M}$ y $1 \times 10^{-4}\text{M}$.	143

Fig. 11.35	Curvas de calibración para el medio H_3PO_4 5.5M.	
	a) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-6}\text{M}$, $4 \times 10^{-6}\text{M}$, $7 \times 10^{-6}\text{M}$ y $1 \times 10^{-5}\text{M}$.	
	b) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-5}\text{M}$, $4 \times 10^{-5}\text{M}$, $7 \times 10^{-5}\text{M}$ y $1 \times 10^{-4}\text{M}$.	144
Fig. 11.36	Curvas de calibración para el medio H_3PO_4 8.0M.	
	a) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-6}\text{M}$, $4 \times 10^{-6}\text{M}$, $7 \times 10^{-6}\text{M}$ y $1 \times 10^{-5}\text{M}$.	
	b) Intervalo de concentraciones: 0, $1 \times 10^{-5}\text{M}$, $4 \times 10^{-5}\text{M}$, $7 \times 10^{-5}\text{M}$ y $1 \times 10^{-4}\text{M}$.	145
Tabla 11.17	Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 2.0M.	146
Tabla 11.18	Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 4.0M.	147
Tabla 11.19	Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 5.5M.	148
Tabla 11.20	Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 8.0M.	149
Fig. 11.37	Valoración potenciométrica de LET^- con KMnO_4 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 0.75$, en H_3PO_4 2.0M.	151
Fig. 11.38	Valoración potenciométrica de LET^- con KMnO_4 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 0.75$, en H_3PO_4 4.0M.	152
Fig. 11.39	Valoración Potenciométrica de LET^- con KMnO_4 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 1.25$, en H_3PO_4 5.5M.	153

Fig. 11.40	Valoración potenciométrica de LET^- con KMnO_4 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 0.20$, en H_3PO_4 8.0M.	154
Tabla 11.21	Cuantificación de LET^- no precipitado en H_3PO_4 2.0M.	155
Tabla 11.22	Cuantificación de LET^- no precipitado en H_3PO_4 4.0M.	156
Tabla 11.23	Cuantificación de LET^- no precipitado en H_3PO_4 5.5M.	157
Tabla 11.24	Cuantificación de LET^- no precipitado en H_3PO_4 8.0M.	158
Fig. 11.41	Espectro de masas FAB^+ del $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$ en H_3PO_4 2.0M.	160
Fig. 11.42	Espectro de masas FAB^- del $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$ en H_3PO_4 2.0M.	161
Fig. 11.43	Espectro de masas FAB^- del $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$ en H_3PO_4 2.0M.	162
Fig. 11.44	Espectro de masas FAB^- del $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$ en H_3PO_4 5.5M.	163

FLOTACIÓN IÓNICA DE Ba^{2+} Y Cd^{2+} EN MEDIOS ÁCIDOS CONCENTRADOS (H_3PO_4).

RESUMEN.

En este trabajo se estudió la flotación de laurilsulfato de bario ($Ba(LS)_2\downarrow$) y del dietilditiofosfonato de cadmio ($Cd(LET)_2\downarrow$) en H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M. Para ambos cationes se encontró que conforme aumenta la concentración de ácido aumenta la recuperación. El laurilsulfato de bario en H_3PO_4 2.0 y 8.0M, muestra un comportamiento típico de flotación iónica similar al encontrado en medios acuosos: la curva de flotación presenta un máximo de recuperación. El proceso está controlado por la interacción química de precipitación y por la interacción fisicoquímica de adsorción de monocapas de surfactante, la cual controla las propiedades superficiales del precipitado, y, por tanto, su aptitud para flotar. En H_3PO_4 4.0 y 5.5M la curva de flotación presenta dos máximos de recuperación, correspondientes al fenómeno de doble flotación, para $5 \leq \phi \leq 7$ y $4 \leq \phi \leq 7$ respectivamente ($\phi = \frac{C_x}{C_m}$, donde C_x es la concentración adicionada de colector y C_m es la concentración inicial de colectado, en mol/L); sin embargo, el segundo máximo no está bien definido.

Para el dietilditiofosfonato de cadmio la presencia de precipitado se observa a partir de $\phi=1.25$ en H_3PO_4 2.0M, de $\phi=0.75$ en H_3PO_4 4.0M, de $\phi=0.50$ en H_3PO_4 5.5M y de $\phi=0.10$ en H_3PO_4 8.0M. Durante el proceso de flotación iónica la presencia de la interfase líquido-gas favorece la reacción química entre el Cd^{2+} y el ion dietilditiofosfonato en H_3PO_4 2.0 y 4.0M para valores de ϕ en los cuales no hay precipitado. En H_3PO_4 5.5 y 8.0M la recuperación por flotación es ligeramente menor que la precipitación.

Los espectros de masas en su modalidad de FAB^+ y FAB^- muestran que las especies que forman las partículas del precipitado $Ba(LS)_2\downarrow$ son el ion Ba^{2+} y el ion LS^- , y del precipitado $Cd(LET)_2\downarrow$ son el ion Cd^{2+} y el ion LET^- .

IONIC FLOTATION OF Ba^{2+} AND Cd^{2+} IN CONCENTRATED ACID MEDIA (H_3PO_4).

SUMMARY.

In the present work the ion flotation of barium lauryl sulphate ($Ba(LS)_2\downarrow$) and cadmium diethyl dithio phosphonate ($Cd(LET)_2\downarrow$) in H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 and 8.0M were studied. For both cations it was found that when the acid concentration increases their recovery also increase. In 2.0 and 8.0M H_3PO_4 barium lauryl sulphate shows a typical behaviour of ion flotation in an aqueous medium and the flotation curve presents a maximum recovery. The process is controlled by the chemical precipitation interaction and by the physico-chemical adsorption interaction of the monolayers of the surfactant, which control the surface properties of the precipitate and therefore its aptitude to float. In 4.0 and 5.5M H_3PO_4 the flotation curve shows two maxima for the recovery, which correspond to the phenomenon of double flotation, for $5 \leq \phi \leq 7$ and $4 \leq \phi \leq 7$ respectively ($\phi = \frac{C_X}{C_M}$, where C_X is the collector added concentration and C_M is the colligend initial concentration, in mol/L); however, the second maximum is not well defined.

For the cadmium diethyl dithio phosphonate the presence of a precipitate can be observed for $\phi=1.25$ in 2.0M H_3PO_4 , $\phi=0.75$ in 4.0M H_3PO_4 , $\phi=0.50$ in 5.5M H_3PO_4 and $\phi=0.10$ in 8.0M H_3PO_4 . During the ion flotation process the presence of the liquid-gas interface helps the chemical reaction between the Cd^{2+} and the diethyl dithio phosphonate ion to occur, in 2.0M and 4.0M H_3PO_4 for values of ϕ in which the precipitate is not present. In 5.5 and 8.0M H_3PO_4 the recovery by flotation is slightly smaller than precipitation.

The FAB^+ and FAB^- mass spectra show that the substances which constitute the precipitate $Ba(LS)_2\downarrow$ are ion Ba^{2+} and ion LS^- , and the precipitate $Cd(LET)_2\downarrow$ are ion Cd^{2+} and LET^- .

1.0 INTRODUCCIÓN.

Los ácidos minerales y sus mezclas con agua son medios de reacción ampliamente utilizados en la industria y el laboratorio. Se aprovechan dentro de los numerosos dominios de la química: disolución de materiales en vía de su análisis, recuperación de especies minerales por extracción líquido-líquido o por intercambio de iones, etc. Algunos medios ácidos son agentes de lixiviación para numerosos minerales (sulfuros, fosfatos, carbonatos, óxidos, etc.). El poder óxido-reductor de solutos, la solubilidad de numerosos compuestos, la protonación de bases, la cuantitatividad de las reacciones de titulación *in situ*, el poder extractante de agentes quelatantes en medio no miscible o de las resinas intercambiadoras de iones, dependen del contenido y del tipo de ácido. Esto conlleva a que las características físicas, químicas y electroquímicas del medio ácido modifique el comportamiento químico de los solutos.

El ácido fosfórico es un intermediario importante dentro de la síntesis de fertilizantes y en la elaboración de productos de alto grado de pureza, particularmente destinados a la industria alimentaria y al tratamiento de superficies metálicas.

El medio fosfórico ha sido objeto de numerosos estudios fisicoquímicos que se dividen en tres áreas principales [4]:

a) La primera comprende los procesos de solubilización de fosfatos naturales y la precipitación de compuestos minerales como las sales de calcio, de magnesio y de aluminio, en donde los fenómenos cinéticos y la estructura juegan un papel determinante.

b) La segunda concierne el estudio de compuestos utilizados como extractantes de uranio y uránidos, y de elementos de tierras raras, principalmente compuestos organofosforados.

c) La tercera y última área aborda el problema de la purificación del ácido fosfórico por extracción líquido-líquido por medio de tributilfosfato o de aminas de cadena larga.

Estos estudios parten la mayoría de las veces de mezclas industriales de concentración 30% y 52% de P_2O_5 (es decir H_3PO_4 5.5M y 11.5M, respectivamente).

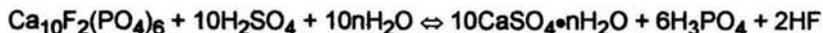
Pocos estudios conciermen la solvatación de iones en estos dos medios con objeto de precisar la evolución de su reactividad con el contenido de ácido [1].

2.0 ANTECEDENTES.

2.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL H_3PO_4 Y MEZCLAS $H_3PO_4-H_2O$.

2.1.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL H_3PO_4 . [5]

El ácido ortofosfórico (monofosfórico), H_3PO_4 , es el más simple de los oxoácidos del fósforo, y 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" ó "ácido verde" contiene una gran cantidad de impurezas. El ácido fosfórico es obtenido por el proceso más barato a nivel mundial, el proceso "vía húmeda", el cual involucra el tratamiento directo de roca fosfórica (apatita, fluoro-apatita) con ácido sulfúrico. La reacción principal es:



Ec. 2.1

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

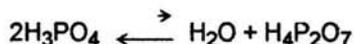
Las propiedades y características del ácido fosfórico se mencionan a continuación:

1) Propiedades físicas.

El ácido fosfórico anhidro (tabla 2.1) es cristalino y tiene un punto de fusión de $42.3^\circ C$, y el ácido fosfórico hemihidratado, tiene un punto de fusión de $29.3^\circ C$.

2) Propiedades químicas.

En disolución acuosa la concentración de las especies de ácido fosfórico dependen de la reacción:



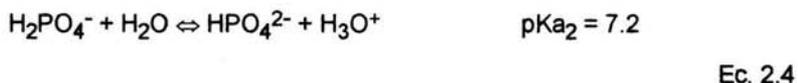
Ec. 2.2

para concentraciones medias y bajas, y a temperatura ambiente el equilibrio está desplazado hacia la izquierda. A altas temperaturas ($T > 363\text{K}$) el equilibrio comienza a desplazarse hacia la derecha [6].

Tabla 2.1
Propiedades físicas del ácido fosfórico anhidro.

Propiedad.	Valor.
Viscosidad.	177.5 cps
Conductividad.	$4.675 \cdot 10^{-2} \text{ L/ohm} \cdot \text{cm}$
Punto de fusión.	42.3 °C
Densidad.	1.8683 g/cm ³
Índice de refracción n_D^{20} .	1.4503

El ácido fosfórico tiene tres disociaciones ($T = 298.15\text{K}$):



En disolución acuosa todas las especies del ácido están presentes, pero en diferente proporción de acuerdo al pH.

El ácido fosfórico 100% puro se autodisocia muy poco para dar el catión tetrahidroxifosfonio (Ec. 2.6). El catión también se produce disolviendo ciertos fosfatos en ácido sulfúrico al 100% (Ec. 2.7) [7].

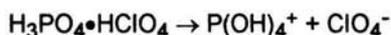
También puede estar como sólido, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HClO}_4$ (Ec. 2.8) [8].



Ec. 2.6



Ec. 2.7



Ec. 2.8

El ácido fosfórico forma varios complejos cristalinos con algunos ácidos, cetonas, hidrazina y solventes orgánicos: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, etc. [5]

3) Pureza.

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

4) Usos.

El ácido fosfórico se usa, directa o indirectamente, para hacer fertilizantes y fósforo químico (elemental).

El ácido fosfórico de alta pureza se emplea en la elaboración de medicinas, gelatinas, bebidas y alimentos formulados.

2.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERÍSTICAS DE LAS MEZCLAS H_3PO_4 - H_2O .

En la tabla 2.2 se muestran algunas propiedades físicas y características de las mezclas H_3PO_4 - H_2O .

Tabla 2.2

1) Propiedades físicas de mezclas $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C y 1 atm [9].

Mezclas $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	% P_2O_5 .	Viscosidad (centipoise).	Conductividad (S/cm).	Conductividad molar límite ($\text{S cm}^2/\text{mol H}_3\text{PO}_4$).	Densidad (g/mL).
2.0 M.	13.04				1.101
4.0 M.	23.72	2.84	0.2233	50.02	1.199
5.5 M.	30.79	3.55	0.2250	48.97	1.272
8.0 M.	40.93	6.50	0.2003	26.12	1.390

2) Características de mezclas $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C y 1 atm.

Mezclas $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	Ro(H) .	Ho .	Ho' .	Ho'' .	H_R .	H_R' .	H_{GF} .
2.0 M.	-0.200	+0.420	+0.270	+0.500	-0.100	-0.100	-0.100
4.0 M.	-1.100	-0.025	-0.400	-0.900	-1.320	-1.320	-1.350
5.5 M.	-1.900	-0.700	-0.830	-1.600	-2.400	-2.270	-2.100
8.0 M.	-3.200	-1.350	-1.500	-2.750	-3.950	-3.950	-3.400

Ro(H) , función de acidez de STREHLOW.*

Ho , Ho' , y Ho'' funciones de acidez de HAMMETT.*

H_R y H_R' , funciones de acidez de DENO.*

H_{GF} , función de acidez con respecto al electrodo de vidrio.*

* [10 - 14]

2.2 TÉCNICAS DE SEPARACIÓN POR ADSORCIÓN SOBRE BURBUJAS.

Las técnicas de separación por adsorción sobre burbujas [15] se basan en las diferencias de la actividad superficial de varias sustancias que están presentes en una disolución o suspensión. Estas sustancias pueden ser de naturaleza iónica o molecular, coloidal, cristalina, o celular. En cualquiera que sea el caso, todas deben

ser superficies activas en la interfase aire-líquido, es decir, que puedan selectivamente unirse a las interfases aire-líquido de las burbujas que atraviesan la disolución, esto permite separarlas y concentrarlas en volúmenes pequeños de espuma. Las sustancias que se van a separar de las disoluciones y que no necesariamente tienen superficie-activa en la interfase aire-líquido se les llama **colectados**. Los colectados se adsorben o reaccionan con sustancias que tienen superficie-activa (**colectores**) en ambas interfases: colectado-líquido y aire-líquido, formando nuevas sustancias con superficie-activa. Sebba [16] definió el **parámetro ϕ** como la relación de concentraciones entre el colector adicionado (C_X , en mol/L) y el contenido inicial de colectado (C_M , en mol/L):

$$\phi = \frac{C_X}{C_M}$$

Ec. 2.9

El fundamento para todas las separaciones por adsorción sobre burbujas se basa en la ecuación de Gibbs la cual, para un soluto, está dada por:

$$\Gamma = - \left(\frac{a}{R \times T} \right) \times \left(\frac{d\gamma}{da} \right)$$

Ec. 2.10

donde Γ es el exceso de energía superficial del soluto, a es la actividad del soluto, γ es la tensión superficial de la disolución (energía libre por unidad de área de la interfase), R y T tienen su significado usual. La ecuación de Young para el equilibrio de contacto es:

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SB} = \gamma_{AB} \times \cos\theta$$

Ec. 2.11

donde γ_{SA} es la energía libre superficial de la interfase sólido-gas, γ_{SB} es la energía de la interfase sólido-líquido, γ_{AB} es la energía de la interfase gas-líquido, y θ es el ángulo de contacto formado entre la interfase sólido-líquido y la interfase gas-líquido (figura 2.1).

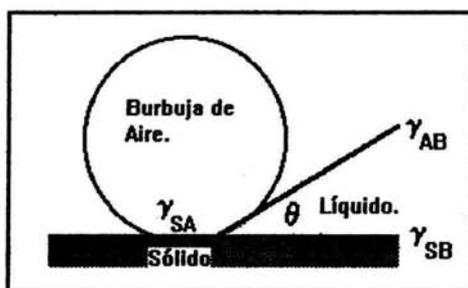


Fig. 2.1

Ángulo de contacto formado por la burbuja de aire en un sólido sumergido en agua [17].

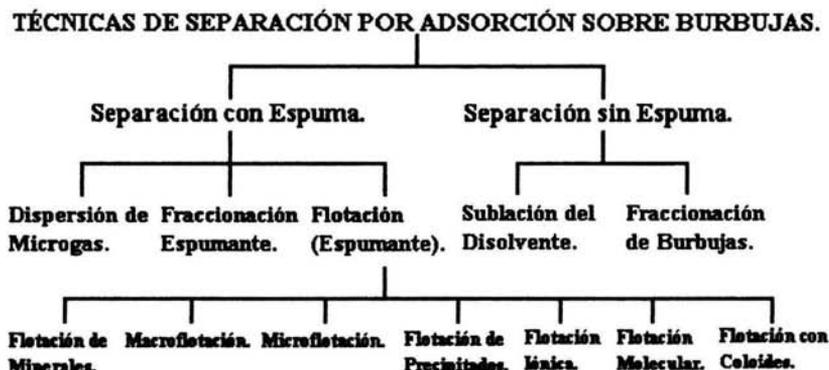
Las técnicas de separación por adsorción sobre burbujas han sido clasificadas de acuerdo a si se emplea o no espuma, en la cual el colectado es removido sea o no un sólido; si es sólido, es necesario conocer las características de éste (esto es, si el sólido es hidrófobo o hidrófilo). Esta clasificación y nomenclatura, propuesta hace algunos años por varios expertos en el campo, representa un compromiso razonable entre la terminología común y la sistematización lógica, y se emplea en muchos trabajos. La clasificación se muestra en el esquema 2.1.

Estas técnicas se subdividen primero en separaciones espumantes y no-espumantes. La última se subdivide en fraccionación de burbujas y sublación del disolvente. En la fraccionación de burbujas, el material tiene la superficie-activa y se transfiere a la porción superior de una columna de líquido por adsorción en las burbujas que ascienden a la superficie de la columna, las cuales al llegar a la superficie se revientan y liberan el material. La sublación del disolvente opera de la misma manera, excepto que el soluto se transfiere a una capa de líquido inmiscible que

se encuentra en la parte superior de la columna, el soluto es extraído por el líquido inmisible. Por este método se evita la dispersión axial del soluto.

Esquema 2.1

Clasificación sistemática de las técnicas de separación por adsorción sobre burbujas [18].



En la flotación espumante o simplemente flotación, las **partículas** son removidas de la disolución por adsorción en la interfase gas-disolvente; en la fraccionación espumante, las **sustancias solubles de superficie-activa**, son removidas de la disolución por adsorción en la interfase gas-disolvente.

La flotación espumante además se divide en otros métodos que se traslapan. La macroflotación involucra la flotación de partículas de tamaño macroscópico, mientras que la microflotación corresponde a partículas microscópicas, particularmente coloides y bacterias. La flotación de minerales se refiere a la separación de éstos en pulpas que los contienen, la flotación de precipitados, a la formación y flotación de un precipitado, y la flotación con coloides, remueve un soluto por adsorción o por coprecipitación en un coloide que flota con ayuda de un surfactante. La flotación iónica y molecular involucran la reacción de iones o moléculas que son superficies-no activas con surfactantes colectores para producir precipitados con superficies-activas, que son

removidos en la espuma. Los mecanismos de flotación se llevan a cabo de diferentes modos.

2.2.1 FLOTACIÓN IÓNICA.

La flotación iónica fue introducida por Sebba [16] y los principios básicos fueron delineados en subsecuentes publicaciones. El método involucra la remoción de iones de superficie inactiva de disoluciones acuosas por la adición de surfactantes y el subsecuente paso de gas a través de las disoluciones, usualmente el surfactante (colector) es un ion de carga opuesta a la del ion por extraer (colectado), así cationes y aniones son flotados con colectores aniónicos y catiónicos, respectivamente. Es posible, sin embargo, que el colector no tenga carga y se una al colectado por coordinación.

Además de las investigaciones de Sebba et al. varios artículos sobre el tema han sido publicados por Grieves y sus colaboradores [19]. Las investigaciones de estas dos escuelas difieren principalmente en el tamaño de las burbujas implicadas en la flotación. Sebba utiliza burbujas muy pequeñas (aproximadamente de 40 micras), velocidades de flujo pequeñas y produce espuma pequeña; Grieves utiliza burbujas más grandes (aproximadamente de 100 micras), que producen mucha espuma, sin embargo, las conclusiones a las que llegaron son similares.

2.2.1.1 METODOLOGÍA.

Las celdas de flotación iónica, consisten en un tubo de vidrio recto con una membrana porosa. El tamaño de las celdas usadas para flotación iónica, depende de la porosidad de las membranas sinterizadas. La porosidad promedio está entre 10 y 50 micras. Para membranas de porosidad mayor, las celdas son más grandes y más altas, y adecuadas para remover gran cantidad de espuma.

Como alternativa al uso de membranas, Grieves y Ettelt [19] proponen remover el líquido de la celda, por medio de un gas a la presión de $2.76 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ($2.07 \times 10^3 \text{ mmHg}$), y reciclarlo. La baja presión de retorno a la celda causa la disolución del gas que escapa en una fina capa de burbujas.

Los gases normalmente usados son nitrógeno o aire, y no se ha encontrado alguna ventaja al ser remplazados por sustancias orgánicas. El gas se lleva a la celda de flotación a través de un vaso amortiguador que evita turbulencias. Se requiere hacer mediciones a temperatura constante, por lo tanto el gas pasa a través de un intercambiador de calor, inmerso con la celda en un termostato.

Los aparatos usados para flotación continua son más complicados, para cada caso la celda de flotación es característica, las disoluciones de colectato y colector se adicionan a través de líneas de flujo separadas.

En general, los aparatos requeridos no son tan sofisticados ni costosos (figura 2.2).

- 1.- Entrada de aire.
- 2.- Manómetro en U.
- 3.- Controlador de flujo.
- 4.- Botella de expansión.
- 5.- Llaves de 3 vías.
- 6.- Llaves de 2 vías.
- 7.- Celda de flotación de vidrio, dimensiones: 17 cm de altura, 3 cm de diámetro y 150 mL de capacidad.
- 8.- Desfogue.
- 9.- Membrana sinterizada de óxido de silicio.

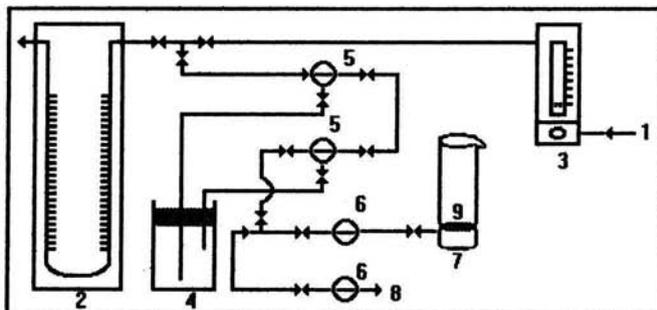


Fig. 2.2

Equipo de flotación iónica.

La estimación del grado de flotación se sigue en todos los casos retirando muestras de la celda durante la flotación, las cuales se analizan para determinar el grado en que el colectado se remueve. Una gran variedad de técnicas de análisis han sido usadas: gravimetría, volumetría e instrumental, dependiendo del sistema en investigación.

2.2.1.2 PARÁMETROS QUE AFECTAN LOS PROCESOS DE FLOTACIÓN.

1) Colector (Surfactante).

Un tensoactivo o surfactante es una sustancia que en disolución acuosa provoca una disminución de la tensión superficial del agua, debido a la orientación de su cadena hidrocarbonada hacia la interfase líquido-gas.

Una molécula de tensoactivo está formada por dos partes, de características fisicoquímicas opuestas (figura 2.3):

- Una parte hidrófoba constituida por una cadena hidrocarbonada.
- Una parte hidrófila constituida por uno o varios grupos polares.

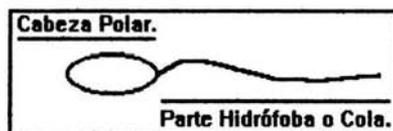


Fig. 2.3

Representación esquemática de un ion surfactante o monómero.

Los surfactantes pueden tener carácter aniónico como los sulfatos, sulfonatos, etc.; catiónico como las aminas, sales de amonio cuaternarias, etc.; y pueden presentar carácter neutro.

En disolución acuosa las moléculas de surfactante tienden a sustraer su parte hidrófoba del contacto del agua, mientras que la parte hidrófila se hidrata (figura 2.4).

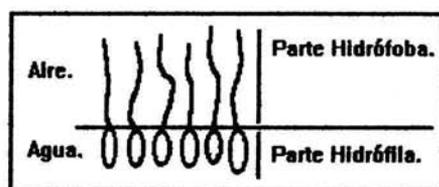


Fig. 2.4

Esquema de la orientación de un surfactante en disolución acuosa.

Esto ocasiona una fuerte adsorción de moléculas en la interfase líquido-gas, y que a partir de cierto valor de concentración y de temperatura, los monómeros se autoasocian para formar las llamadas fases micelares o liotrópicas (figura 2.5).

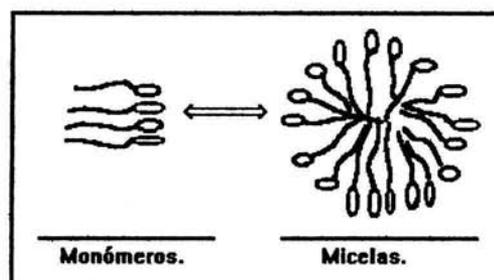


Fig. 2.5

Formación de agregados micelares.

i) Propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades fisicoquímicas de los surfactantes iónicos son:

-La temperatura de Krafft (T_k , temperatura a la cual la solubilidad de los surfactantes se incrementa, ésta es característica de cada surfactante).

-La concentración de saturación ($T < T_k$).

-La concentración micelar crítica CMC ($T > T_k$).

El análisis de la curva típica de solubilidad de un tensoactivo en función de la temperatura (figura 2.6), hace notar un parámetro particularmente importante, la temperatura de Krafft.

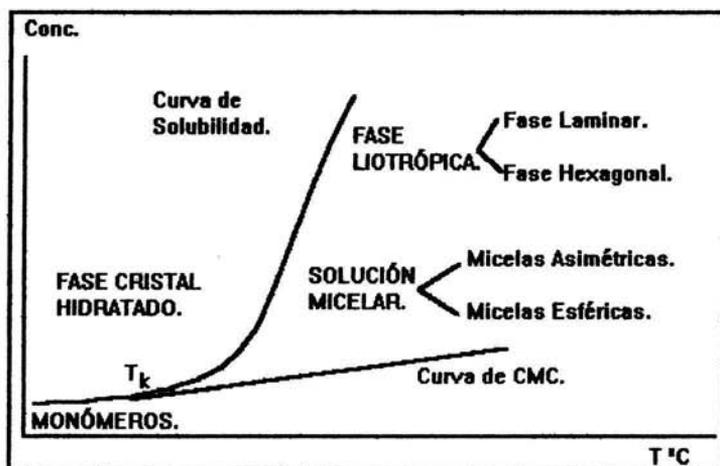


Fig. 2.6.

Variación de la solubilidad de un tensoactivo con la temperatura [20].

Para temperaturas inferiores al punto de Krafft existen en disolución únicamente monómeros. Cuando la concentración de éstos alcanza o se aproxima a la saturación, el tensoactivo precipita bajo la forma de cristal hidratado, fase sólida en la cual las moléculas se unen y presentan una sola conformación.

Cuando la temperatura sobrepasa el punto de Krafft, la solubilidad del tensoactivo aumenta bruscamente debido a la formación de agregados esféricos micelares. La concentración a la cual se forman estas micelas es llamada concentración micelar crítica (CMC).

La CMC es una característica de todo tensoactivo y corresponde a la concentración de saturación del monómero. Más allá de la CMC, a medida que la concentración total aumenta, se obtiene una serie de equilibrios entre monómeros y fases condensadas (desde micelas esféricas hasta la fase micelar liotrópica).

ii) Efecto de la fuerza iónica.

El aumento en la fuerza iónica abate la CMC del medio y por tanto, la solubilidad del catión aumenta [21]. La expresión del producto de solubilidad (K_s) en este caso debe ser corregida con los coeficientes de actividad [22]. Más allá de la CMC ocurre el efecto detergente de las micelas y se presenta la inversión de la curva de solubilidad. El aumento de la fuerza iónica afecta el grado de asociación micelar (p/q , Ec. 2.16). Myseles observó que el número de micelas aumenta con la salinidad del medio y que la CMC es menos sensible a la variación de concentración de los iones M^{2+} , en un medio concentrado en electrolito [23].

2) Interacciones ion-surfactante.

La solubilidad de cualquier catión se puede mostrar en un gráfico de coordenadas logarítmicas, al representar la concentración del catión en función de la concentración del surfactante, ambas al equilibrio.

La curva obtenida presenta dos dominios:

i) Equilibrio de precipitación.

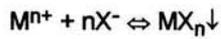
Para valores de concentración de surfactante menores al valor de la CMC, la concentración del catión decrece linealmente con el incremento de la concentración de surfactante.

La pendiente de la curva se modifica alrededor de la CMC, es decir, la concentración del catión aumenta con la concentración adicional de surfactante (figura 2.7).

La curva presenta un mínimo de solubilidad que generalmente coincide con la CMC. Zundel [24] ha observado que la solubilidad puede todavía decrecer más allá de ésta.

El surfactante se comporta como un electrolito fuerte, es decir, los iones están en forma de monómeros, (C_e , concentración de surfactante al equilibrio).

La concentración del catión, M^{n+} , está gobernada por la constante de producto de solubilidad para el equilibrio de precipitación:



Ec. 2.12

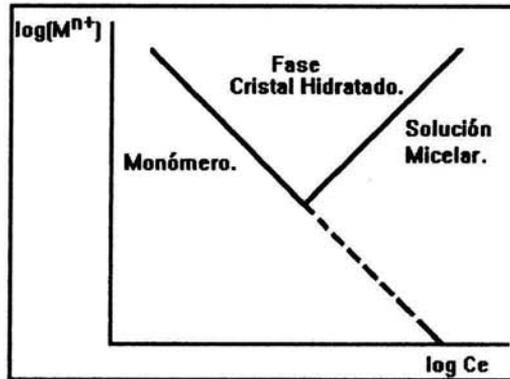


Fig. 2.7

Solubilidad de un catión en presencia de un surfactante.

La constante del producto de solubilidad se define de la siguiente manera:

$$K_s = [M^{n+}][X^{-}]^n$$

Ec. 2.13

es decir

$$K_s = [M^{n+}]C_e^n$$

Ec. 2.14

La ecuación anterior puede escribirse como sigue:

$$\log[M^{n+}] = -pK_s - n\log C_e$$

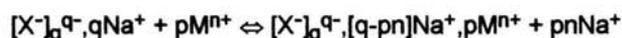
Ec. 2.15

Esta traduce la variación lineal del logaritmo de la concentración del catión con el logaritmo de la concentración al equilibrio de colector.

El valor absoluto de la pendiente de la curva corresponde a la estequiometría de la reacción y la ordenada al origen corresponde al valor de la constante del producto de solubilidad ($\log K_s$) del equilibrio de precipitación (cuando no hay reacciones colaterales del catión y/o del colector ó reactivo precipitante).

ii) Equilibrio de micelización.

Por otra parte, al alcanzar la CMC (la curva de solubilidad se invierte y la pendiente aumenta), el número de micelas aumenta y se produce un intercambio iónico entre la doble capa eléctrica de las micelas y el precipitado formado; siendo éste el responsable de la redisolución micelar (efecto detergente), la cual, en el caso de metales bivalentes alcanza aproximadamente el 1% [21]. El equilibrio de micelización se puede representar:



Ec. 2.16

donde q representa el número de agregación, p es el número de cationes asociados a cada micela y $[X^-]_q^{q-}$ la micela compuesta de q monómeros.

Se ha encontrado que la CMC del surfactante es muy sensible a la presencia de cationes polivalentes, M^{n+} . El aumento de la solubilidad del precipitado provoca la disminución de la CMC (la solubilidad aumenta, porque el catión interacciona por medio de atracción electrostática con la parte polar de las micelas), y por tanto, incrementa el efecto detergente [21].

En el medio de reacción $T > T_k$ los iones surfactantes no pasan a la fase cristal hidratado sino que están presentes como monómeros, tanto en el equilibrio de precipitación, como en la fase micelar.

Por tanto la expresión del producto de solubilidad:

$$K_s = [M^{n+}]CMC^n$$

Ec. 2.17

La concentración total de catión:

$$[M^{n+}]' = [M^{n+}] + p[[X^-]_q]^{q-1} \cdot [q-pn]Na^+ \cdot pM^{n+}$$

Ec. 2.18

para que esta ecuación sea válida es necesario que: $0 \leq p \leq q/n$. $[M^{n+}]'$.

De las ecuaciones 2.16, 2.17 y 2.18 se obtiene una expresión que permite valorar la concentración del catión en función de la concentración total de surfactante al equilibrio (C_e) en presencia de micelas:

$$\log[M^{n+}]' = \log[K_s/[CMC]^n + p/q[C_e - CMC]]$$

Ec. 2.19

3) Interacción sólido-surfactante.

i) Interacciones normales sustrato sólido-surfactante.

Después de la formación del precipitado (sistema de interacciones fuertes), ocurre una segunda interacción entre el precipitado y el tensoactivo (sistema de interacciones débiles), la retención de surfactante en el sólido precipitado [20].

ii) Interacciones normales en sistemas de flotación iónica.

Los sistemas de flotación iónica son sistemas de interacción débil. No hay a priori ninguna interacción química entre el ion adsorbido y los sitios superficiales del adsorbente (precipitado). De acuerdo con las reglas de Paneth-Fajans-Hahn [25], la carga superficial de las partículas en estudio, es del mismo signo que la carga del ion adsorbido.

El valor de la C_e de surfactante a la cual se produce su adsorción sobre el sustrato sólido (precipitado) depende de la interacción normal sustrato-surfactante, es decir, el trabajo de extracción de la molécula adsorbida de su sitio, y de las interacciones laterales, atractivas o repulsivas, de tipo Van der Waals entre las moléculas de tensoactivo.

Los sitios más energéticos (interacción fuerte sólido-surfactante), se llenan a valores bajos de concentración de surfactante, C_e , dicha interacción se aprecia con la sobresaturación, $\Delta\mu$, con respecto a una fase de referencia, la fase cristal líquido:

$$\Delta\mu = KT\ln[C_e/C]$$

Ec. 2.20

donde $\Delta\mu$ es la sobresaturación, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, C_e es la concentración al equilibrio de la especie adsorbida y C es la concentración al equilibrio de la fase micelar correspondiente en este caso a la CMC del surfactante estudiado.

iii) Adsorción de surfactante y floculación.

Las interacciones que ocurren entre el ion y el colector, producen la formación de un sólido hidrófobo (no polar) el cual es muy sensible a la adición de tensoactivo. A determinadas concentraciones de éste, el precipitado puede flocular o no.

La floculación se produce a concentraciones bajas de tensoactivo, obteniéndose un sólido bien floculado (hidrófobo). En disolución se observa una gran cantidad de partículas de consistencia esponjosa, suspendidas en un sobrenadante completamente transparente.

Al aumentar la concentración, más allá de la estequiometría del equilibrio de precipitación, en la vecindad de la CMC, hay una retención o adsorción importante de tensoactivo (figura 2.8). Este proceso constituye el depósito de la segunda monocapa. Esta se manifiesta directamente en la disolución con la presencia de un sobrenadante turbio y la disminución de la cantidad de precipitado y se detecta por un cambio brusco

del potencial electrocinético. Esto se explica, con base en la repulsión entre las partículas debido a la carga adquirida con la adsorción de surfactante.

Se ha observado que a concentraciones aún mayores en tensoactivo, se repite el fenómeno de floculación, es decir, a concentraciones muy elevadas de surfactante, se obtienen de nuevo partículas bien floculadas e hidrófobas [21 y 26].

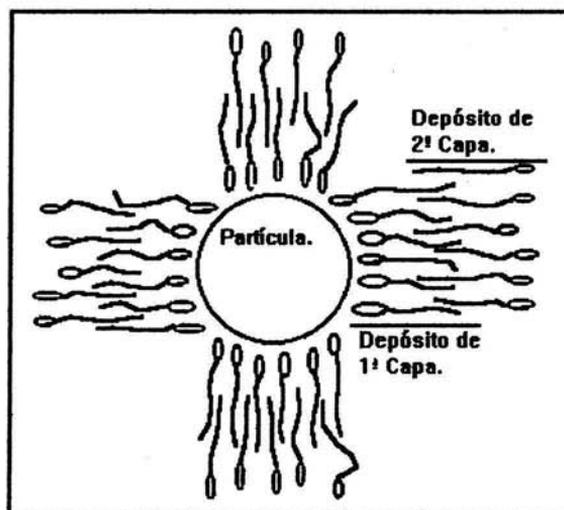


Fig. 2.8

Adsorción de surfactante. Depósito de primera y segunda monocapas.

4) Concentraciones de colectado.

La aplicación de la flotación iónica es eficiente cuando la concentración de colectado está en el intervalo de $10^{-5}M$ a $10^{-3}M$, aunque hay autores (Sebba [27]) que reportan de $10^{-6}M$ a $10^{-2}M$.

5) Velocidad de flujo.

Muchas investigaciones en flotación iónica han sido hechas usando velocidades de flujo relativamente bajas, que van desde 10 L/Hr y con una celda que tiene una membrana de poros pequeños, hasta cerca de 250 L/Hr usando una membrana con

poros grandes. Bajo las condiciones anteriores, se recupera más rápido incrementando la velocidad de flujo, sin embargo, con velocidades de flujo más rápidas la remoción es incompleta porque el subtrato se dispersa en la disolución turbulenta. Con membranas de poros grandes, empleando la más alta velocidad de flujo se forman grandes cantidades de espuma que soportan el subtrato eficientemente, pero también entran apreciables cantidades de disolución acuosa. Esto último es una ventaja innecesaria (el factor de concentración disminuye) y el uso de membranas de porosidad fina es muy satisfactorio.

6) pH.

La flotación iónica es particularmente susceptible a las variaciones de pH. Los cambios de pH tienen efectos marcados tanto en la naturaleza como en la carga del colector y del colectado. Casi todos los investigadores se refieren a algunos aspectos de esa dependencia pero las conclusiones no se consideran individualmente, todas estas fueron anticipadas por Sebba en su estudio original [16]. Los efectos producidos por la variación del pH son los siguientes:

- Puede ocurrir un cambio en la carga del colector, debido a la hidrólisis o a la formación de otros complejos.

- El colectado puede ser precipitado como un hidróxido y ser removido por flotación de precipitados en lugar de flotación iónica. Además la variación del pH puede generar cambios en la naturaleza del colectado.

- La flotación puede ser suprimida por el incremento de la fuerza iónica, cuando se ajusta el valor de pH en valores extremos.

- La estabilidad de la espuma que soporta el subtrato puede cambiar, conduciendo a la redispersión.

2.2.1.3 CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

1) Constante de sublación [18].

Para explicar la selectividad con que puede llevarse a cabo la flotación iónica, Sebba derivó una función llamada la constante de sublación, que es el producto de las

actividades del colector y colectado en las disoluciones acuosas cuando la flotación de un sublató ocurre primero. Con un colector C^+ , por ejemplo, y un colectado A^{x-} , el sublató formado puede ser el compuesto C_xA y la constante de sublación F es igual a $(a_{C^+})^x(a_{A^{x-}})$. La flotación no ocurre hasta que las actividades de C^+ y A^{x-} han sido elevadas a valores tales que el producto exceda F .

Si se asume que otro sublató precipita antes de la flotación o se forma en la interfase líquido-gas y satura la superficie de las burbujas, la actividad del sublató puede tomarse como igual a la unidad.

$$F = (a_{C^+})^x(a_{A^{x-}})$$

Ec. 2.21

Esto también asume que el ion con la carga más alta tiene la constante más baja de sublación, es decir, que cuando el valor de x se incrementa, F decrece. Como la flotación en disoluciones diluidas puede ocurrir mediante la formación de un precipitado en las burbujas, sólo el último caso mencionado anteriormente, en el que el sublató satura la superficie de las burbujas, se considera en la siguiente discusión: si dos colectados A^{x-} y B^{z-} están presentes en disolución y el colector se adiciona en pequeñas dosis, la actividad del colector para la cual los dos colectados empiezan a flotar simultáneamente, está dada por:

$$a_{C^+} = (F_A/a_{A^{x-}})^{1/x} = (F_B/a_{B^{z-}})^{1/z}$$

Ec. 2.22

Asumiendo que $z \geq x$, $a_{A^{x-}} = a_{B^{z-}} = \rho$, y que la actividad de los colectados bajo las circunstancias especiales dadas arriba cuando los dos flotan juntos es ρ' , fácilmente se ve que si $\rho < \rho'$, B^{z-} flota antes que A^{x-} , y si $\rho > \rho'$, el orden es inverso.

La constante de sublación puede ser reemplazada por la "concentración de sublación", que se define como la concentración más baja en la cual se puede detectar

la flotación de colectado. Puede usarse una cantidad estequiométrica de colector, y las flotaciones pueden ocurrir en un disolvente inmiscible.

Las concentraciones de sublación dependen del colector usado, de la temperatura y también del tiempo de residencia de las burbujas en la disolución. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, se ha demostrado que el último parámetro no es significativo, y las concentraciones de sublación pueden bien volverse el mejor camino para evaluar la flotabilidad de un ion.

2.2.2 FLOTACIÓN DE PRECIPITADOS.

La flotación de precipitados se basa en la precipitación del ion a extraer utilizando reactivos quelatantes, los cuales, al interaccionar con el ion, forman sólidos covalentes, cuya naturaleza puede ser hidrófoba o no. Si el precipitado que se obtiene es hidrófobo, éste flota de manera natural (flotación de segunda especie). Por el contrario, cuando el sólido es hidrófilo, su flotación sólo es posible cuando se adiciona una pequeña cantidad de surfactante (flotación de primera especie). Cuando la flotación necesita de un surfactante, la selección de éste (aniónico o catiónico), se realiza conociendo la carga superficial del precipitado por flotar [28]. Esta carga se determina por medio de las medidas de potencial electrocinético.

Los primeros estudios de flotación de precipitados de primera especie fueron realizados por Magoffin y Clanton en 1938 [29], formando precipitados y flotándolos con surfactantes de carga opuesta a la de los iones adsorbidos sobre las partículas. En 1960 Kadota y Matsuno flotaron $Mg(OH)_2$ en agua de mar con laurilsulfato de sodio [30], y Kanaoka e Iwata flotaron $CaCO_3$, MgO , sílice y alúmina a partir de disoluciones de $Ca(OH)_2$ con dodecilacetato de amonio y con ácido maleico [31]. En 1962 Baarson y Jonaitis flotaron $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ y $Zn(OH)_2$ con un colector aniónico [32]. En 1966 Mahne y Pinfold flotaron precipitados sin el uso de surfactantes, dando a conocer así la flotación de precipitados de segunda especie [33].

2.2.2.1 FLOTACIÓN DE PRECIPITADOS DE PRIMERA ESPECIE.

Las partículas precipitadas adquieren carga superficial mediante la adsorción de algunos de los iones que las constituyen, a partir de la disolución [18 y 34]. La superficie cargada tiende a ser hidrofílica y las partículas pueden flotarse con la adición de iones surfactantes de carga opuesta (interacciones electrostáticas de atracción coulombica).

Una de las características de la flotación de precipitados de primera especie, son los bajos valores de ϕ que se requieren. Cada una de las partículas contiene un gran número de iones colectado y sólo requiere de una pequeña cantidad de colector en su superficie para una flotación eficiente. Si ésta fuera la única consideración, los valores de ϕ por debajo de 0.0001 serían comunes; sin embargo, en la práctica estos valores son entre 0.05 y 0.1, debido a que es necesario formar una espuma que soporte al precipitado en la superficie de la disolución para prevenir su redispersión dentro de ésta.

1) Concentración de colector y de colectado.

La eficiencia de la flotación depende de varios factores, entre los cuales el más importante es la solubilidad del precipitado. La concentración del coligando debe ser suficiente para asegurar que la precipitación sea completa (la fuerza iónica debe mantenerse constante). La concentración de colector debe ser baja, así como la de colectado, para evitar la aglomeración de sólido en la superficie, sin embargo, la ausencia de espuma soporte y la consecuente redispersión del precipitado, ocurren a bajas concentraciones de colector causando bajas en la recuperación.

2) Efecto del pH.

La influencia del pH es muy importante, se debe considerar un intervalo apropiado para la precipitación del colectado en función de la naturaleza de éste y del reactivo precipitante, ya que frecuentemente estos reactivos presentan propiedades ácido-base. La carga superficial de la partícula determina la naturaleza del colector a

utilizar, y ésta puede variar con el pH. Por otra parte, un cambio en el pH puede dispersar o redissolver el precipitado.

3) Temperatura y tiempo de acondicionamiento.

Generalmente la eficiencia de la flotación se ve favorecida cuando el precipitado no se flota inmediatamente después de su formación, sino después de un tiempo adecuado de acondicionamiento. Un incremento en la temperatura, en el intervalo de 15 a 20°C durante el acondicionamiento, permite obtener partículas mejor floculadas.

2.2.2.2 FLOTACIÓN DE PRECIPITADOS DE SEGUNDA ESPECIE.

En este tipo de flotación, el surfactante no es necesario, el sólido formado entre el colectado y su colector (reactivo precipitante en este caso) tiene superficie hidrófoba, debido generalmente a la existencia de partes polares y no polares dentro de la estructura molecular del colector, aún cuando en disolución acuosa el ion sea hidrofílico y su superficie inactiva. La interacción con el colectado permite neutralizar el grupo polar dejando la parte no polar orientada hacia el exterior, formándose así una partícula hidrofóbica. De esta manera se flota: cobre con benzoinoxima, níquel con α -furildioxima, cobre y zinc con β -hidroxiquinona, níquel y paladio con nioxima, plata, cobalto, paladio y uranio con α -nitroso- β -naftol, y oro con fenil- α -piridilcetoxima [34]. La característica más importante del proceso es que el colector no presenta superficie activa y no se adsorbe sobre el precipitado o sobre la burbuja, por lo que el exceso de colector no afecta los rendimientos de flotación. El proceso de flotación es más rápido que en los casos de flotación iónica propiamente dicha, y de precipitados de primera especie, debido a que no hay competencia por la adsorción sobre las burbujas. Otra característica importante es que el proceso es independiente de la fuerza iónica. En comparación con la flotación de precipitados de primera especie, la recuperación es mayor en el intervalo de temperatura de 20 a 40°C, dando un tiempo de acondicionamiento adecuado e introduciendo el colector en disolución etanólica. La presencia de una pequeña cantidad de etanol puede favorecer la formación de espuma. El pH tiene el mismo efecto que en la flotación de primera especie.

2.2.2.3 FLOTACIÓN SELECTIVA DE PRECIPITADOS.

La flotación de precipitados tiene gran importancia en investigación, debido a que involucra la flotación de partículas precipitadas, con o sin surfactante de carga opuesta a la carga superficial del precipitado. La importancia de la técnica es su aplicación a las disoluciones diluidas del ion por extraer ($1 \times 10^{-5}M$). La gran cantidad de precipitantes que existen, permite obtener un gran número de aplicaciones analíticas en este campo. Las separaciones tienden a ser llevadas a cabo por control de pH.

La separación de iones puede basarse en la precipitación de sólo aquellos que serán flotados. Por ejemplo, el estroncio se precipita con carbonato de sodio y se flota con cloruro de dodecilpiridinio, separándose así del cesio, el cual no precipita en estas condiciones. Paladio y níquel pueden precipitarse con un exceso de dimetilgloxima y flotar con un colector catiónico, separándose así de otros iones que no precipiten con este reactivo.

Los iones precipitantes son adsorbidos por las partículas determinando su carga superficial y consecuentemente la naturaleza del surfactante a utilizar, en caso necesario.

La flotación de precipitados también puede llevarse a cabo selectivamente modificando la estructura del colector, por adición de una cadena larga dentro de la molécula de un reactivo específico, resultando un colector específico para el ion con el que el reactivo inicial forma un precipitado. La presencia de cadena asegura la superficie activa del precipitado, evitando el uso de un surfactante. Una desventaja de la flotación de precipitados de primera especie es que se utilizan separadamente reactivos precipitantes y colectores surfactantes, en vez de un reactivo que cubra ambas necesidades. De esta manera, una de las ventajas de la flotación de segunda especie es que la flotación del precipitado puede ser llevada a cabo en ausencia de surfactante.

Comparando la flotación de precipitados con el proceso de flotación propiamente dicho, éste último puede ser considerado como un caso especial de la flotación de precipitados, en el cual el surfactante es a la vez precipitante y colector. El ion por

extraer se precipita con un surfactante, el cual se encuentra en exceso y se adsorbe sobre la partícula precipitada la cual es llevada hacia la superficie por una burbuja de gas. Una desventaja es que se necesita una cantidad de surfactante mayor, debido a la competencia existente por la superficie de la burbuja entre los iones del colector y las partículas precipitadas para adsorberse. En la flotación de precipitados la concentración de colector es muy pequeña, desapareciendo este impedimento.

2.3 FLOTACIÓN IÓNICA DE Ba^{2+} EN MEDIO ACUOSO Y Cd^{2+} EN MEZCLAS $H_2O-H_3PO_4$.

2.3.1 FLOTACIÓN IÓNICA DE LAURILSULFATO DE BARIO EN MEDIO ACUOSO.

La flotación iónica del ion bario con laurilsulfato de sodio en medio acuoso es el modelo más simple y representativo de flotación iónica con surfactantes iónicos de cadena larga.

P. Bemasconi [22, 35] realizó estudios de flotación iónica de laurilsulfato de bario en medio acuoso ($pH = 6$) y en medio de ácido nítrico ($pH = 1$), encontró que el proceso está controlado por dos interacciones: una interacción química de precipitación y una interacción fisicoquímica de adsorción de surfactante, responsable de las propiedades superficiales y, por tanto, de la flotabilidad del precipitado. Antes de la CMC (concentración micelar crítica) la reacción de precipitación entre el ion bario y el ion laurilsulfato está controlada por el producto de solubilidad. Las isotermas de adsorción muestran a bajas concentraciones de surfactante la adsorción de una monocapa de LS^- y el depósito de una segunda monocapa de LS^- , en la vecindad de la CMC, responsable de la disminución de la recuperación.

2.3.2 FLOTACIÓN IÓNICA DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO EN MEZCLAS $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$.

La extracción de cadmio de medios concentrados en H_3PO_4 resulta de suma importancia en la prevención de la contaminación ambiental y en la preservación de la salud, dada su utilización en la producción de fosfatos usados como fertilizantes, debido a la acumulación de cadmio en suelos [36].

E. A. Jdíd [37 y 38] realizó estudios de flotación iónica de cadmio con el dietilditiofosfonato de sodio $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na})$, en ácido fosfórico 1, 2 y 5.5M, sólo para valores de $\phi = 1.0, 2.0$ y 4.0 , y una concentración de Cd^{2+} de $5 \times 10^{-4}\text{M}$. Encontró que el porcentaje de recuperación de flotación de Cd se incrementa con el exceso de colector y con el nivel de acidez del medio.

3.0 JUSTIFICACIÓN.

Los trabajos concernientes a la flotación iónica en medios acuosos son numerosos, sin embargo, la técnica ha sido poco aplicada en medios concentrados ácidos ó básicos.

No se ha estudiado el fenómeno de flotación iónica de manera sistemática en medios fosfóricos para conocer los procesos que controlan este fenómeno.

En este trabajo se pretende estudiar el proceso de flotación iónica de los cationes Ba^{2+} y Cd^{2+} en medios ácidos concentrados, particularmente en H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M. Dado que la flotación iónica de laurilsulfato de bario en medio acuoso es el modelo más simple y representativo de flotación iónica con surfactantes iónicos [35], así mismo la extracción de cadmio en H_3PO_4 industrial resulta de suma importancia en la prevención de la contaminación ambiental y en la preservación de la salud [36].

4.0 OBJETIVOS.

Estudiar la flotación iónica de Ba^{2+} con un surfactante (laurilsulfato de sodio) en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Estudiar la precipitación de Ba^{2+} con un surfactante (laurilsulfato de sodio) en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Determinar el pKs del precipitado laurilsulfato de bario en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Conocer los fenómenos fisicoquímicos que controlan la flotación iónica y la precipitación del precipitado laurilsulfato de bario en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Estudiar la flotación iónica de Cd^{2+} con un reactivo precipitante (dietilditiofosfonato de sodio) en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Estudiar la precipitación de Cd^{2+} con un reactivo precipitante (dietilditiofosfonato de sodio) en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Determinar el pKs del precipitado dietilditiofosfonato de cadmio en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Conocer los fenómenos fisicoquímicos que controlan la flotación iónica y la precipitación del precipitado dietilditiofosfonato de cadmio en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M.

Determinar: Ba^{2+} , LS^- , Cd^{2+} y LET^- , en ácido fosfórico 2.0, 4.0, 5.5 y 8M utilizando diversos métodos instrumentales.

5.0 PARTE EXPERIMENTAL.

5.1 REACTIVOS.

Los reactivos usados fueron:

- Cloruro de bario dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, R. A., J. T. Baker, 99% de pureza).
- Dodecilhidrogensulfato de sodio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, R. A., Aldrich, 98% de pureza).
- Nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, R. A., Aldrich, 99% de pureza).
- Dietilditiofosfonato de sodio ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$, Aeroflot, Cyanamid, 4.931N).
- Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 , R. A., Mallinckrodt, 87% de pureza).
- Ácido nítrico concentrado (HNO_3 , R. A., Mallinckrodt, 66.92% de pureza).
- Cloruro de litio (LiCl , R. A., J. T. Baker, 98% de pureza).
- Rojo de metilo ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, R. A., Sigma, 99.8% de pureza).
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, R. A., Mallinckrodt, 99.9% de pureza).
- Amarillo de metilo ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$, R. A., Sigma, 99.9% de pureza).
- Cloroformo (CHCl_3 , R. A., Mallinckrodt, 99.8% de pureza).
- Permanganato de potasio (KMnO_4 , R. A., J. T. Baker, 99.5% de pureza).
- Ácido oxálico dihidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, R. A. J. T. Baker, 100% de pureza),

5.2 EQUIPOS.

- Multiagitador magnético modelo 20-Watt Stirrers, marca Multiposition Electromagnetic Stirrers.
- Equipo de flotación iónica (ver figura 2.2 pág. 11).
- Turbidímetro modelo 2100A, marca HACH.
- Aparato de determinación de punto de fusión marca Fisher-Johns.

- Estufa modelo 104, marca Precision Scientific.

- Parrilla de calentamiento type 220 Hot Plate, marca Thermolyne.

- Polarógrafo:
 - 1.- Analizador polarográfico modelo 254A marca EG & G Parc.
 - 2.- Electrodo de gota de mercurio modelo 303A marca EG & G Parc.
 - 3.- Graficador XY modelo REO150 marca EG & G Parc.

- Espectrofotómetro:
 - 1.- Espectrofotómetro UV-Vis modelo Lambda 2, marca Perkin-Elmer.
 - 2.- Impresora de puntos, marca Okidata.

- Potenciómetro:
 - 1.- Potenciómetro modelo 620, marca Metrohm.
 - 2.- Electrodo de Pt.
 - 3.- Electrodo de calomel modificado (ECS/H₃PO₄ 0.1M).

- Espectrometro de masas de doble sector modelo SX102A, marca Jeol.

5.3 MATERIAL.

- Vasos de precipitado de 50 mL, marca Pyrex.

- Vasos de precipitado de 150 mL, marca Pyrex.

- Vasos de precipitado de 250 mL, marca Pyrex.

- Pipetas volumétricas de: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0, 20.0, 25.0 y 50.0 mL, marca Pyrex.

- Propipeta.
- Matraces aforados con tapón esmerilado de: 5, 10 y 25 mL y 1 L, marca Pyrex.
- Frascos de vidrio con tapa de plástico de: 25 y 150 mL, sin marca.
- Pizeta con agua desionizada.
- Micropipetas automáticas graduables de: 5, 50 y 500 μ L, marca Eppendorf.
- Puntas de plástico para micropipetas.
- Barras magnéticas de una pulgada.
- Celdas de vidrio para polarografía de 25 mL, marca EG & G Parc.
- Celdas de cuarzo para espectrofotometría de 1 cm de ancho.
- Embudos de separación con tapón esmerilado de 250 mL, marca Pyrex.
- Soporte universal.
- Pinzas de tres dedos con nuez.
- Anillo metálico.
- Embudos de filtración con estrias de tallo largo, marca Pyrex.
- Papel filtro.

- Buretas graduadas de 10, 25 y 50 mL, marca Pyrex.

- Espátula de cromo-níquel.

5.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se llevaron a cabo las operaciones de flotación iónica y de precipitación con disoluciones de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M que tenían $1 \times 10^{-3}M$ de catión (cloruro de bario ó nitrato de cadmio) y concentraciones crecientes de colector ó reactivo precipitante (laurilsulfato de sodio ó dietilditiofosfonato de sodio*, respectivamente), ver tablas 5.1 y 5.2.

*El dietilditiofosfonato de sodio se valoró por potenciometría con $KMnO_4$ 0.001M (se normalizó con ácido oxálico dihidratado) [39].

Tabla 5.1

Preparación de las disoluciones de flotación iónica de laurilsulfato de bario o dietilditiofosfonato de cadmio en ácido fosfórico xM, donde x = 2.0, 4.0, 5.5 ó 8.0.

Valor de ϕ .	Vol. (mL) de catión 0.01M, en H_3PO_4 xM.	Vol. (mL) de anión 0.01M, en H_3PO_4 xM.	Vol. (mL) de H_3PO_4 xM.
0.10	15	1.50	133.50
0.20	15	3.00	132.00
0.50	15	7.50	127.50
0.75	15	11.25	123.75
1.00	15	15.00	120.00
1.25	15	18.75	116.25
1.50	15	22.50	112.50
2.00	15	30.00	105.00
2.50	15	37.50	97.50
3.00	15	45.00	90.00
3.50	15	52.50	82.50
4.00	15	60.00	75.00
4.50	15	67.50	67.50
5.00	15	75.00	60.00
6.00	15	90.00	45.00
7.00	15	10.50*	129.50
10.00	15	15.00*	125.00
15.00	15	22.50*	112.50

*Laurilsulfato de sodio 0.1M.

Tabla 5.2

Preparación de las disoluciones de precipitación de laurilsulfato de bario o dietilditiofosfonato de cadmio en ácido fosfórico xM, donde x = 2.0, 4.0, 5.5 ó 8.0.

Valor de ϕ .	Vol. (mL) de catión 0.01M, en H_3PO_4 xM.	Vol. (mL) de anión 0.01M, en H_3PO_4 xM.	Vol. (mL) de H_3PO_4 xM.
0.10	15	1.50	133.50
0.20	15	3.00	132.00
0.50	15	7.50	127.50
0.75	15	11.25	123.75
1.00	15	15.00	120.00
1.25	15	18.75	116.25
1.50	15	22.50	112.50
2.00	15	30.00	105.00
2.50	15	37.50	97.50
3.00	15	45.00	90.00
3.50	15	52.50	82.50
4.00	15	60.00	75.00
4.50	15	67.50	67.50
5.00	15	75.00	60.00
6.00	15	90.00	45.00

5.4.1 FLOTACIÓN IÓNICA.

Se prepararon tres disoluciones de cada medio ácido para el valor de $\phi = 2.00$, se acondicionaron durante 24 horas a temperatura ambiente. Después del acondicionamiento las disoluciones se transfirieron a la celda y se flotaron. Las condiciones para llevar a cabo la flotación de laurilsulfato de bario y dietilditiofosfonato de cadmio se muestran en las tablas 5.3 y 5.4, respectivamente.

Tabla 5.3

Condiciones óptimas de flotación iónica para $Ba(LS)_2$ ↓.

Medio.	Flujo de aire (mL/min).	Tiempo de flotación (min).
H_2PO_4 2.0M	18	3.0
H_2PO_4 4.0M	18	3.0
H_2PO_4 5.5M	65	3.0
H_2PO_4 8.0M	75	3.5

Tabla 5.4
Condiciones óptimas de flotación iónica para Cd(LET)₂↓.

Medio.	Flujo de aire (mL/min).	Tiempo de flotación (min).
H ₂ PO ₄ 2.0M	57	3.0
H ₂ PO ₄ 4.0M	57	2.0
H ₂ PO ₄ 5.5M	60	2.5
H ₂ PO ₄ 8.0M	60	2.5

Las disoluciones de flotación iónica de laurilsulfato de bario y dietilditiofosfonato de cadmio se flotaron como se indica en las tablas 5.3 y 5.4. La recuperación de los precipitados se realizó separando el sólido contenido en la espuma con una espátula. El volumen de disolución removida con el precipitado fue despreciable.

5.4.1.1 DETERMINACIÓN DE Ba²⁺ NO FLOTADO (VER ANEXO 11.1).

Estudios polarográficos sobre la determinación de bario fueron hechos primero por Heyrovsky y Berezicky [40], quienes encontraron una onda bien definida con un máximo muy marcado en cloruro de litio 0.1M. Zlotowski y Kolthoff [41] estudiaron el comportamiento polarográfico de bario en disolución acuosa y en mezclas etanol-agua, usando como electrolito soporte yoduro de tetrametil amonio. Kolthoff y Gregor [42] posteriormente estudiaron la determinación de bario por polarografía clásica en cloruro de litio, cloruro de calcio y cloruro de magnesio. Se encontró que el cloruro de calcio fue el mejor electrolito soporte para medir las corrientes de difusión del ion bario, y que la onda no presenta máximos polarográficos en presencia de calcio. Chávez, J., González, J. L. y Rivera, R. E. [43] realizaron estudios para determinar bario en medios ácidos concentrados (H₃PO₄), ver tabla 5.5.

Tabla 5.5

Resumen de estudios electroquímicos para determinar bario en medios ácidos concentrados (H_3PO_4).

Técnica electroquímica.	Electrolito soporte.*	Intervalo de concentración de bario.	Señal de bario.
Polarografía clásica.	CaCl ₂ , 0.1M** LiCl, 0.1M** MgCl ₂ , 0.1M**	2.9×10^{-4} - 4.7×10^{-4} M	No se observa porque la oculta la señal del protón.
Polarografía diferencial de pulsos.	CaCl ₂ , 0.1M** LiCl, 0.1M** MgCl ₂ , 0.1M**	9.9×10^{-5} - 2.4×10^{-4} M	No se observa porque la oculta la señal del protón.
Redisolución anódica diferencial de pulsos.	LiCl, 0.1M***	2.5×10^{-8} - 5.0×10^{-7} M	$E_{1/2} = -1.977V$, con respecto al electrodo Ag/AgCl↓.

*Electrodo auxiliar: Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl↓.

**Supresor de máximos polarográficos: tritón-x al 1%, agar-agar al 1% o rojo de metilo al 1%.

***Supresor de máximos polarográficos: rojo de metilo al 1%.

De la tabla se observa que el único método de los ensayados para determinar bario en disoluciones y filtrados de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M es redisolución anódica diferencial de pulsos.

Se tomaron alícuotas de 25 mL de las disoluciones residuales del proceso de flotación iónica de cada uno de los medios ácidos, se calentaron durante 3 horas (a una temperatura de 80°C), después de este tiempo se les adicionaron 2.5 mL de ácido nítrico concentrado R. A., para asegurar la destrucción total de materia orgánica. Las disoluciones del ataque se reconstituyeron para determinar Ba^{2+} .

En celdas para polarografía se colocaron para cada determinación 10 mL de electrolito soporte (LiCl 0.1M) y 15 μ L de rojo de metilo (1% en disolución etanólica), se introdujeron el electrodo de trabajo (gota pendiente de mercurio), el electrodo auxiliar (Pt) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl \downarrow), se burbujeó nitrógeno durante 4 minutos para eliminar el oxígeno de las disoluciones, terminado el burbujeo se trazaron los voltamperogramas del dominio de electroactividad con las siguientes condiciones: $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito 15 s, tiempo de equilibrio 15 s, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/s, tiempo de goteo 1 s, intensidad de pulso 25 mV, intervalo de corriente variable. A las disoluciones se les agregaron 5 μ L de H₃PO₄ 2.0, 4.0 ó 5.5M y 3 μ L de H₃PO₄ 8.0M de las disoluciones reconstituidas del ataque y se trazaron los voltamperogramas. A las disoluciones que contenían 5 μ L de disolución reconstituida de H₃PO₄ 2.0, 4.0 ó 5.5M, se adicionaron 5, 10, 15 y 20 μ L de Ba²⁺ 0.001M y a las disoluciones que contenían 3 μ L de disolución reconstituida de H₃PO₄ 8.0M se adicionaron 5, 10 y 15 μ L de Ba²⁺ 0.001M, para cada adición se trazaron los voltamperogramas. Las determinaciones se hicieron por triplicado.

5.4.1.2 DETERMINACIÓN DE Cd²⁺ NO FLOTADO (VER ANEXO 11.2).

González, J. L. [36], realizó estudios de polarografía para cadmio en H₃PO₄ 5.5 y 11.5M, y encontró un pico bien definido, usó un electrodo de calomel modificado (ECS/H₃PO₄ 0.1M). El cadmio presenta una señal de respuesta bien definida cuando se utiliza un electrodo de referencia de Ag/AgCl \downarrow /H₃PO₄ 0.1M, ver tabla 5.6.

Tabla 5.6

Potenciales de Cd^{2+} con respecto al electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.1M, para diferentes medios ácidos concentrados en H_3PO_4 .

Medio ácido concentrado.	$E_{1/2}$, (V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M).
H_3PO_4 2.0M	-0.866
H_3PO_4 4.0M	-0.868
H_3PO_4 5.5M	-0.880
H_3PO_4 8.0M	-0.884

1. Curvas de calibración.

En 4 celdas para polarografía se adicionaron 10 mL de electrolito soporte: H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente, se introdujeron el electrodo de trabajo (gota pendiente de mercurio), el electrodo auxiliar (Pt) y el electrodo de referencia modificado ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.1M), se burbujeó nitrógeno durante 4 minutos para eliminar el oxígeno de las disoluciones. Terminado el burbujeo se trazaron los polarogramas de los dominios de electroactividad de -0.600 V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M a -1.000 V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M, a las disoluciones se les agregaron alícuotas de Cd^{2+} 0.01M para tener concentraciones de 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7×10^{-4} y 1×10^{-3} M (en H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M) y se trazaron los polarogramas.

2. Cuantificación de Cd^{2+} en H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M.

Se tomaron alícuotas de 25 mL de las disoluciones residuales del proceso de flotación iónica de cada uno de los medios ácidos, se calentaron durante 3 horas (a una temperatura de 80°C), después de este tiempo se les adicionaron 2.5 mL de ácido nítrico concentrado R. A., para asegurar la destrucción total de materia orgánica. Las disoluciones del ataque se reconstituyeron en el mismo volumen para determinar Cd^{2+} .

Se colocaron 10 mL de las disoluciones reconstituidas en celdas para polarografía y se introdujeron el electrodo de trabajo (gota pendiente de mercurio), el

electrodo auxiliar (Pt) y el electrodo de referencia ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.1M), se burbujeó nitrógeno durante 4 minutos para eliminar el oxígeno de las disoluciones. Terminado el burbujeo se trazaron los polarogramas de $-0.600 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.1M a $-1.000 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.1M. Las determinaciones se hicieron por triplicado.

5.4.2 PRECIPITACIÓN.

Una vez realizadas las precipitaciones de laurilsulfato de bario y de dietilditiofosfonato de cadmio, las disoluciones de cada medio concentrado de ácido fueron acondicionadas durante 24 horas bajo agitación constante y lenta, a temperatura ambiente. Después, se realizó la separación de fases por filtración.

5.4.2.1 DETERMINACIÓN DE Ba^{2+} Y Cd^{2+} LIBRES (VER ANEXOS 11.1 y 11.2).

La determinación de bario y cadmio libres en los filtrados se llevó a cabo como en el caso de la flotación iónica (ver páginas 36 y 38).

5.4.2.2 DETERMINACIÓN DE LS^- LIBRE (VER ANEXO 11.3).

La determinación del laurilsulfato de sodio por métodos colorimétricos [44] en presencia de H_3PO_4 es difícil ya que la mayoría de los métodos dan prueba positiva para iones sulfato y fosfato.

Jansson, S. O., Mudin, R. y Schill, G. [45] estudiaron la determinación de compuestos de amonio cuaternario y aminas por titulación bifásica (cloroformo-disolución acuosa), usando como titulante laurilsulfato de sodio y como indicador de punto final amarillo de metilo.

Chávez, J., González, J. L. y Rivera, R. E. [46], estudiaron la determinación de laurilsulfato de sodio con amarillo, anaranjado y rojo de metilo en presencia de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M, ver tabla 5.7.

Tabla 5.7

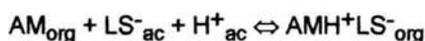
Determinación de laurilsulfato de sodio con amarillo de metilo, anaranjado de metilo y rojo de metilo, en presencia de H₃PO₄.

Compuesto.	λ de máxima absorción del compuesto, en cloroformo.*	λ de máxima absorción del par iónico, en cloroformo.**
Amarillo de metilo	410.0 nm	544.8 nm
Anaranjado de metilo	401.6 nm	516.8 nm
Rojo de metilo	488.8 nm	490.4 nm

*Blanco: cloroformo.

**Blanco: amarillo de metilo, anaranjado de metilo ó rojo de metilo en cloroformo.

Como resultado del estudio se encontró que las mejores condiciones para determinar laurilsulfato de sodio en presencia de H₃PO₄ son: utilizar amarillo de metilo en una concentración de 1×10⁻²M en cloroformo, agitar durante una hora la mezcla de fases (igual volumen: medio ácido fosfórico concentrado-cloroformo) y realizar la determinación en fase orgánica. La reacción que se lleva a cabo entre el amarillo de metilo y el ion laurilsulfato es:



Ec. 5.1

5.4.2.2.1 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL AMARILLO DE METILO EN CLOROFORMO.

1) Corrección de fondo.

En 4 frascos de vidrio se colocaron 5 mL de cloroformo y 5 mL de H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente, se agitaron durante 1 hora (agitación mecánica), pasado el tiempo de agitación se vaciaron a embudos de separación y se separaron las fases, con las fases orgánicas se hizo la corrección de fondo de 300 a 600 nm.

2) Espectro de absorción del amarillo de metilo en cloroformo.

En 4 frascos de vidrio se colocaron 250 μL de amarillo de metilo 0.001M en cloroformo, 4.75 mL de cloroformo y 5 mL de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente, se agitaron durante 1 hora (agitación mecánica), pasado el tiempo de agitación se vaciaron a embudos de separación y se separaron las fases, con las fases orgánicas se obtuvieron los espectros de absorción del amarillo de metilo de 300 a 600 nm.

5.4.2.2.2 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL PAR IÓNICO AMARILLO DE METILO - ION LAURILSULFATO EN CLOROFORMO.

1) Corrección de fondo.

En 4 frascos de vidrio se colocaron 250 μL de amarillo de metilo 0.001M en cloroformo, 4.75 mL de cloroformo y 5 mL de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente, se agitaron durante 1 hora (agitación mecánica), pasado el tiempo de agitación se vaciaron a embudos de separación y se separaron las fases, con las fases orgánicas se hizo la corrección de fondo de 300 a 600 nm.

2) Espectros de absorción del par iónico amarillo de metilo-ion laurilsulfato en cloroformo.

En 4 frascos de vidrio se colocaron 250 μL de amarillo de metilo 0.001M en cloroformo, 4.75 mL de cloroformo, 25 μL de laurilsulfato de sodio 0.01M en H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M, y 4.975 mL de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente, se agitaron durante 1 hora (agitación mecánica), pasado el tiempo de agitación se vaciaron a embudos de separación y se separaron los medios ácidos y las fases orgánicas, con las fases orgánicas se obtuvieron los espectros de absorción del par iónico amarillo de metilo-ion laurilsulfato de 300 a 600 nm.

5.4.2.2.3 BLANCOS, CURVAS DE CALIBRACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE ION LAURILSULFATO.

En 4 frascos de vidrio se colocaron 10 mL de amarillo de metilo $1 \times 10^{-2} \text{M}$ en cloroformo y 10 mL de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente, se agitaron durante 1 hora (agitación mecánica), pasado el tiempo de agitación se vaciaron a embudos de separación y se separaron los medios ácidos y las fases orgánicas.

Para cada medio ácido se trazaron dos curvas de calibración (el volumen de fase orgánica fue igual al volumen de fase acuosa, 10 mL) manteniendo constante la concentración de amarillo de metilo en cloroformo ($1 \times 10^{-2} \text{M}$) y aumentando la concentración de ion laurilsulfato:

1) H_3PO_4 2.0M.

i) 0, 1×10^{-6} , 4×10^{-6} , 7×10^{-6} y $1 \times 10^{-5} \text{M}$.

ii) 0, 1×10^{-5} , 4×10^{-5} y $7 \times 10^{-5} \text{M}$.

2) H_3PO_4 4.0, 5.5 y 8.0M.

i) 0, 1×10^{-6} , 4×10^{-6} , 7×10^{-6} y $1 \times 10^{-5} \text{M}$.

ii) 0, 1×10^{-5} , 4×10^{-5} , 7×10^{-5} y $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

Se agitaron durante 1 hora (agitación mecánica), cuando terminó el tiempo de agitación se vaciaron a embudos de separación y se separaron los medios ácidos de las fases orgánicas.

A una longitud de onda de 544.8 nm con las fases orgánicas de los blancos se ajustó a 100% de transmitancia, posteriormente se procedió a tomar lectura de la transmitancia de cada una de las soluciones de las curvas de calibración (para cada uno de los medios ácidos concentrados se calibró el equipo y se obtuvieron las curvas de calibración).

Los filtrados de los procesos de precipitación de laurilsulfato de bario en los medios ácidos estudiados se trataron como se indica en la tabla 5.8. Transcurrido el

tiempo de agitación, se vaciaron las mezclas a embudos de separación para separar los medios ácidos de las fases orgánicas. En las fases orgánicas a una longitud de onda de 544.8 nm se cuantificó el ion laurilsulfato libre.

Tabla 5.8

Tratamiento de las disoluciones resultantes de los procesos de precipitación de $Ba(LS)_2$ ↓, para determinar LS^- libre.

Valor de ϕ .	Vol. de disolución, (mL).	Vol. de H_3PO_4 xM, (mL).	Vol. de amarillo de metilo 0.01M en cloroformo, (mL).	Tiempo de agitación de la mezcla de fases, (Hr).
$0.10 \leq \phi \leq 2.00$	10.00	00.00	10.00	1:00
2.50	00.16	09.84	10.00	1:00
3.00	00.14	09.86	10.00	1:00
3.50	00.12	09.88	10.00	1:00
4.00	00.10	09.90	10.00	1:00
4.50	00.09	09.91	10.00	1:00
5.00	00.08	09.92	10.00	1:00
6.00	00.07	09.93	10.00	1:00

Se decidió trazar dos curvas de calibración porque al trazar una curva de calibración con concentraciones de ion laurilsulfato: 0, 1×10^{-6} , 4×10^{-6} , 7×10^{-6} , 1×10^{-5} , 4×10^{-5} , 7×10^{-5} y $1 \times 10^{-4}M$, se observa un cambio de pendiente en $1 \times 10^{-5}M$ (ver figura 5.1).

El 95% de las determinaciones de ion laurilsulfato se realizaron en la primer curva de calibración que abarca concentraciones de ion laurilsulfato de: 0, 1×10^{-6} , 4×10^{-6} , 7×10^{-6} y $1 \times 10^{-5}M$.

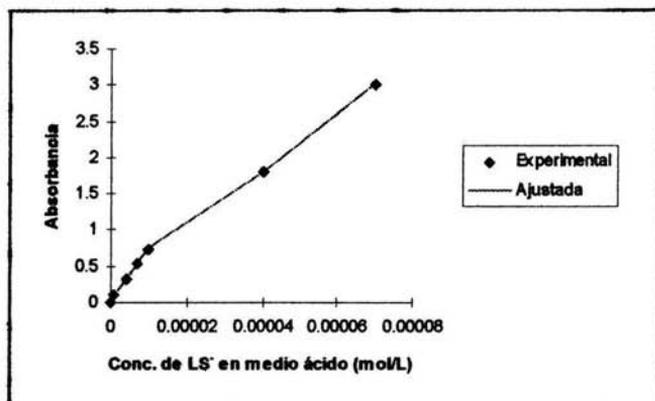


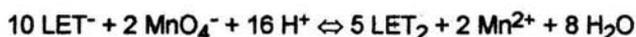
Fig. 5.1

Curva de calibración para el medio H₃PO₄ 2.0M.

5.4.2.3 DETERMINACIÓN DE LET⁻ LIBRE (VER ANEXO 11.4).

Jdid, E. A. [37] determinó ion dietilditiofosfonato con Fe²⁺ en medios ácidos concentrados.

Chávez, J., González, J. L. y Rivera, R. E. [39] realizaron estudios de la determinación del ion dietilditiofosfonato por potenciometría a corriente nula en medio acuoso y en H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M, con yodo y permanganato de potasio (empleando como electrodo de trabajo un electrodo de Pt y como electrodo de referencia un electrodo de calomel modificado (ECS/H₃PO₄ 0.1M)). Como resultado de su estudio se encontró que la reacción con yodo es menos cuantitativa que con permanganato de potasio en medio acuoso y en H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M, además se observa que conforme aumenta la concentración de H₃PO₄ la cuantitatividad de la reacción aumenta. La reacción que se lleva a cabo entre el ion dietilditiofosfonato y el permanganato es:



Ec. 5.2

En vasos de precipitados de 100 mL se colocaron alícuotas de 10 mL de disolución filtrada de cada proceso reaccional en todos los medios ácidos estudiados, se introdujeron el electrodo de trabajo (Pt) y el electrodo de referencia modificado (ECS/H₃PO₄ 0.1M), se realizaron adiciones de permanganato de potasio $1 \times 10^{-5} \text{M} \pm 6.13 \times 10^{-7} \text{M}$ ó $1 \times 10^{-4} \text{M} \pm 2.23 \times 10^{-8} \text{M}$ (normalizados con H₂C₂O₄•2H₂O), dependiendo del proceso reaccional valorado (de acuerdo a la concentración inicial de dietilditiofosfonato de sodio), y se trazaron las curvas de valoración: potencial vs volumen agregado y las gráficas dE/dV vs volumen promedio, de estas últimas se determinó el volumen al punto de equivalencia y como se conoce la estequiometría de la reacción se cuantificó el ion dietilditiofosfonato libre en los filtrados de los procesos de precipitación en cada uno de los medios ácidos estudiados. Las determinaciones se hicieron por triplicado y lo más rápido posible para evitar la descomposición del LET⁻, ya que no es estable en medios ácidos [37].

5.4.2.4 ESPECTROS DE MASAS (VER ANEXO 11.5).

Se obtuvieron los espectros de masas en la modalidad de FAB⁺ y FAB⁻, para el valor de $\phi = 2.00$, de los precipitados Ba(LS)₂↓ y Cd(LET)₂↓, de cada uno de los medios ácidos concentrados, con el fin de corroborar que las especies que forman el precipitado Ba(LS)₂↓ son el ion Ba²⁺ y el ion laurilsulfato, y que las especies que forman el precipitado Cd(LET)₂↓ son el ion Cd²⁺ y el ion dietilditiofosfonato. Se decidió utilizar este método después de consultar a los expertos en las diferentes técnicas instrumentales, porque de acuerdo a la experiencia y resultados obtenidos, este método permite conocer las especies que forman: complejos, compuestos organometálicos, precipitados, etc. [47].

5.4.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.

Las mediciones de las propiedades fisicoquímicas: turbidez y determinación de la CMC (para el ion laurilsulfato) fueron realizadas en las disoluciones de H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M que contenían concentraciones de bario y cadmio constantes ($1 \times 10^{-$

³M), con incremento en las concentraciones de laurilsulfato de sodio y dietilditiofosfonato de sodio respectivamente (C_T).

5.4.3.1 DETERMINACIÓN DE LA TURBIDEZ.

Se determinó la turbidez después de la decantación (40 a 60 minutos) de las disoluciones filtradas de cada medio.

5.4.3.2 DETERMINACION DE LA CMC DE LS⁻.

1) Determinación de la CMC de laurilsulfato de sodio en H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M.

Para determinar el valor de la CMC en los diferentes medios ácidos estudiados a disoluciones que tenían $1 \times 10^{-2}M$ de rodamina B se les adicionaron concentraciones crecientes de laurilsulfato de sodio: desde $1 \times 10^{-5}M$ hasta $1 \times 10^{-2}M$.

2) Determinación de la CMC de laurilsulfato de sodio en filtrados de H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M.

En los filtrados de cada uno de los medios ácidos estudiados se determinó el valor de la CMC al adicionar 0.5 mL de disolución de rodamina B $1 \times 10^{-2}M$ a una alícuota de 5 mL de filtrado.

El valor de la CMC se determinó por el cambio de coloración del complejo formado entre el ion surfactante (monómero) y la rodamina B (complejo de color rojo fluorescente), y entre las micelas y la rodamina B (complejo de color rosa fluorescente).

5.4.3.3 PUNTO DE FUSIÓN Y TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN.

Como información adicional se determinó el punto de fusión y la temperatura de descomposición de los precipitados en cada uno de los medios ácidos concentrados.

6.0 RESULTADOS.

Todos los resultados se presentan en función del parámetro de flotación iónica ϕ ($\phi = \frac{C_X}{C_M}$, donde C_X es la concentración adicionada de colector y C_M es la concentración inicial de colectado, en mol/L).

El porcentaje de recuperación por flotación se determina con la ecuación:

$$\%R = \left(1 - \frac{|M^{2+}|_r}{|M^{2+}|_o}\right) \times 100$$

Ec. 6.1

donde $[M^{2+}]_r$ es la concentración de catión residual, es decir el catión total no flotado y $[M^{2+}]_o$ es la concentración de catión inicial.

La tasa de precipitación se obtiene con la ecuación:

$$\%X = \left(1 - \frac{|M^{2+}|_e}{|M^{2+}|_o}\right) \times 100$$

Ec. 6.2

donde $[M^{2+}]_e$ es la concentración de catión al equilibrio, es decir el catión total no precipitado y $[M^{2+}]_o$ es la concentración de catión inicial.

Las tablas 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 muestran las características del precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$, la disolución, la espuma colectada y la disolución residual tratada por flotación y en las figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se representa gráficamente el %R (porcentaje de recuperación) y el %X (porcentaje de la tasa de precipitación) en función de ϕ . Las tablas 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8 muestran las características del precipitado $Cd(LET)_2 \downarrow$, la disolución, la espuma colectada y la disolución residual tratada por flotación y en las

figuras 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8 se representa gráficamente el %R (porcentaje de recuperación) y el %X (porcentaje de la tasa de precipitación) en función de ϕ .

Tabla 6.1

Características del precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 2.0M.

No.	ϕ .	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
2	0.20	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
3	0.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
4	0.75	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
5	1.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
6	1.25	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
7	1.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
12	4.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
13	4.50	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
14	5.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
15	6.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
16	7.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
17	10.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
18	15.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.

Tabla 6.2

Características del precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$ y flotación, en H_3PO_4 4.0M.

No.	ϕ .	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
2	0.20	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
3	0.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
4	0.75	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
5	1.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
6	1.25	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
7	1.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Fino + Floc.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
12	4.00	Fino + Floc.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
13	4.50	Fino + Floc.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
14	5.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
15	6.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
16	7.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
17	10.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.

Tabla 6.3

Características del precipitado $Ba(LS)_2$ ↓ y flotación, en H_3PO_4 5.5M.

No.	φ.	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
2	0.20	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
3	0.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
4	0.75	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
5	1.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
6	1.25	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
7	1.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Fino + Floc.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Fino + Floc.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
12	4.00	Fino + Floc.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
13	4.50	Fino + Floc.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
14	5.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
15	6.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
16	7.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
17	10.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
18	15.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.

Tabla 6.4

Características del precipitado $Ba(LS)_2$ ↓ y flotación, en H_3PO_4 8.0M.

No.	φ.	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
2	0.20	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
3	0.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
4	0.75	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
5	1.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
6	1.25	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
7	1.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Fino.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Fino.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
12	4.00	Fino.	Turbia.	Espuma cargada.	Transparente.
13	4.50	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
14	5.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
15	6.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
16	7.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
17	10.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.
18	15.00	Fino.	Turbia.	Espuma no cargada.	Turbia.

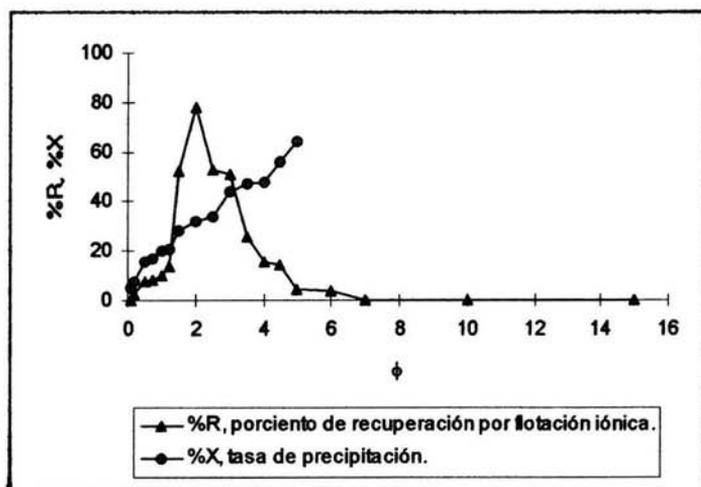


Fig. 6.1

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 2.0M.

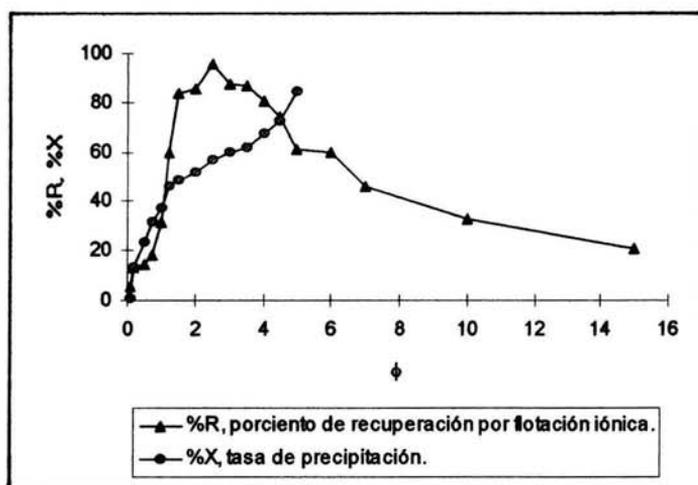


Fig. 6.2

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 4.0M.

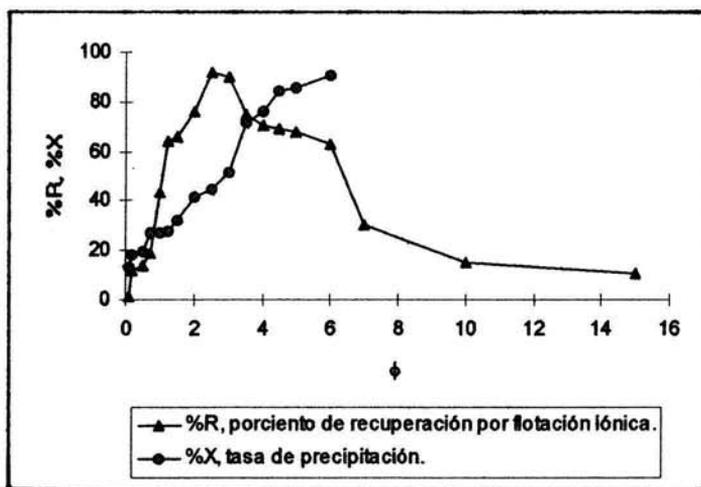


Fig. 6.3

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 5.5M.

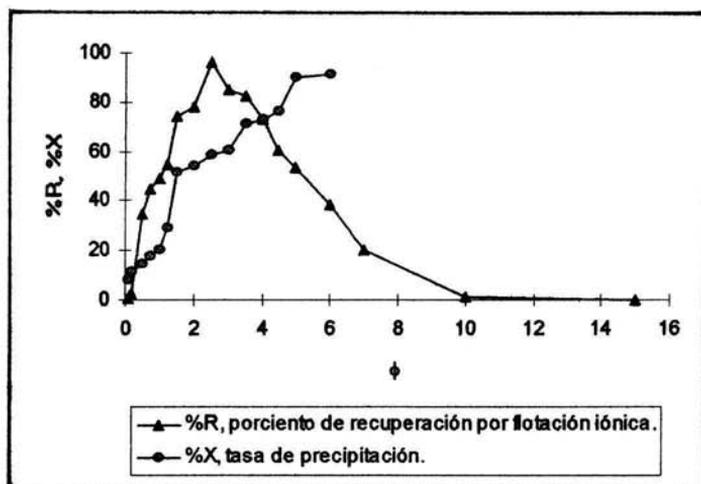


Fig. 6.4

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del laurilsulfato de bario en H_3PO_4 8.0M.

Tabla 6.5

Características del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2$ ↓ y flotación, en H_3PO_4 2.0M.

No.	ϕ .	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
2	0.20	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
3	0.50	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
4	0.75	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
5	1.00	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
6	1.25	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
7	1.50	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
12	4.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
13	4.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
14	5.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.

Tabla 6.6

Características del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2$ ↓ y flotación, en H_3PO_4 4.0M.

No.	ϕ .	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
2	0.20	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
3	0.50	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
4	0.75	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
5	1.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
6	1.25	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
7	1.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
12	4.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
13	4.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
14	5.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.

Tabla 6.7

Características del precipitado Cd(LET)₂↓ y flotación, en H₃PO₄ 5.5M.

No.	φ.	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
2	0.20	No apreciable.	Transparente.	Espuma no cargada.	Transparente.
3	0.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
4	0.75	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
5	1.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
6	1.25	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
7	1.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
12	4.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
13	4.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
14	5.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.

Tabla 6.8

Características del precipitado Cd(LET)₂↓ y flotación, en H₃PO₄ 8.0M.

No.	φ.	Precipitado.	Disolución.	Aspecto de la Espuma.	Disolución Tratada.
1	0.10	Fino.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
2	0.20	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
3	0.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
4	0.75	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
5	1.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
6	1.25	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
7	1.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
8	2.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
9	2.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
10	3.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
11	3.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
12	4.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
13	4.50	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.
14	5.00	Floculado.	Transparente.	Espuma cargada.	Transparente.

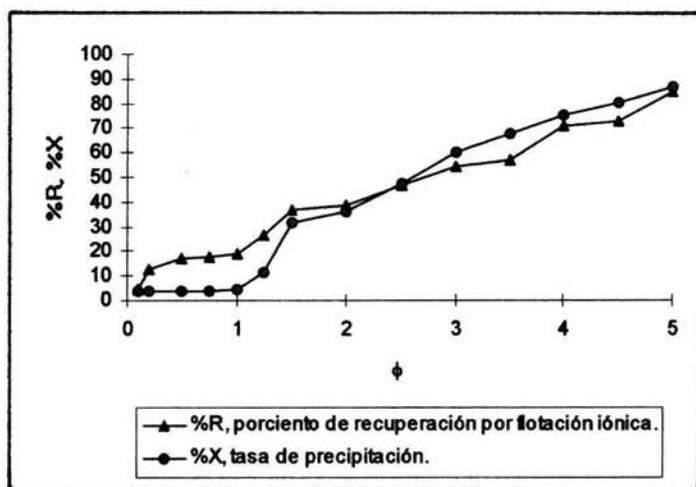


Fig. 6.5

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H₃PO₄ 2.0M.

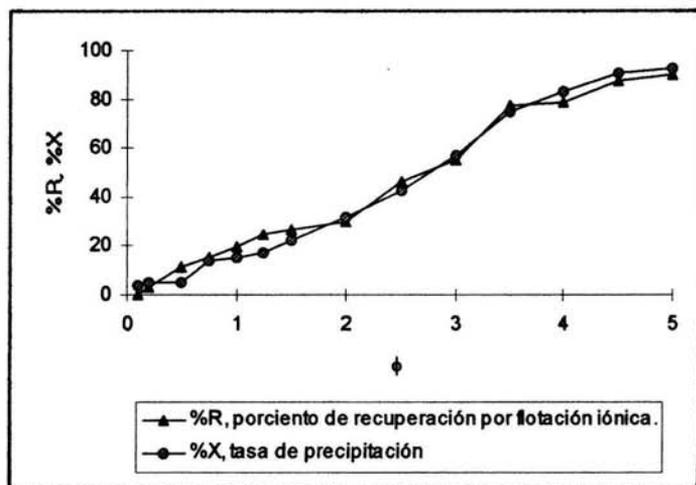


Fig. 6.6

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H₃PO₄ 4.0M.

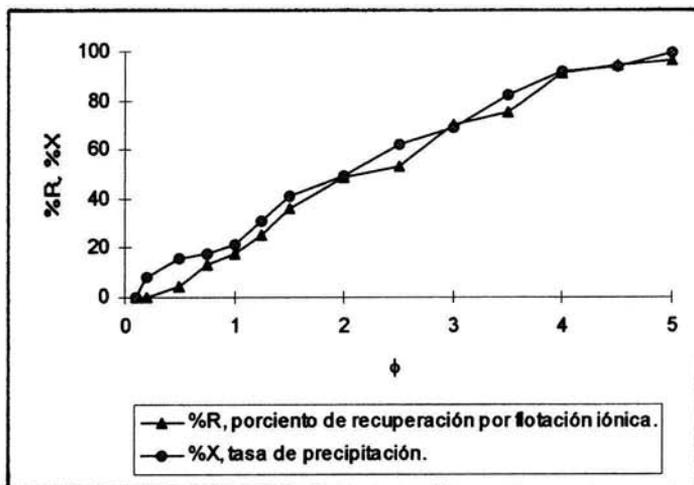


Fig. 6.7

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H_3PO_4 5.5M.

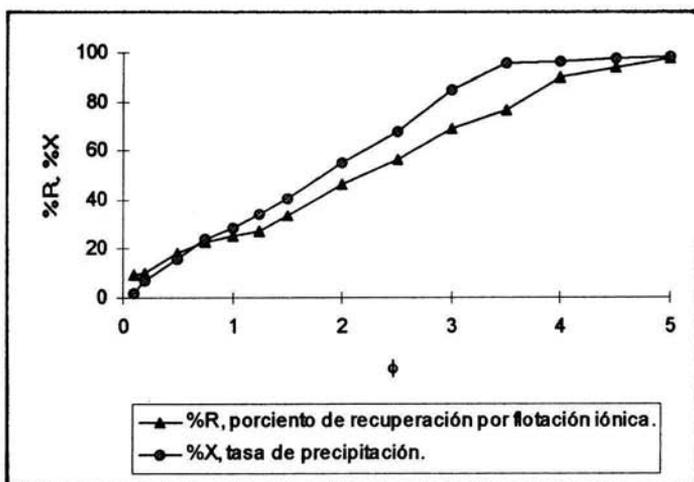


Fig. 6.8

Porcentaje de recuperación por flotación iónica (%R) y tasa de precipitación (%X) en función de ϕ , del dietilditiofosfonato de cadmio en H_3PO_4 8.0M.

6.1 RECUPERACIÓN POR FLOTACIÓN IÓNICA.

6.1.1 RECUPERACIÓN DE BARIO POR FLOTACIÓN IÓNICA.

La recuperación máxima se alcanzó para un valor de $\phi = 2.00$ en H_3PO_4 2.0M, y de $\phi = 2.50$ en los demás medios ácidos, los valores son: 78%, 96%, 92% y 96% respectivamente.

La flotación disminuye a partir de $\phi = 2.50$ en H_3PO_4 2.0M y de $\phi = 3.00$ en los demás medios ácidos. Además se observa un intervalo de ϕ en el cual la recuperación por flotación iónica es mayor a la precipitación ($\%R > \%X$): $1.50 \leq \phi \leq 3.00$ en H_3PO_4 2.0M, $1.00 \leq \phi \leq 4.00$ en H_3PO_4 4.0M, $1.00 \leq \phi \leq 3.00$ en H_3PO_4 5.5M y $0.50 \leq \phi \leq 3.50$ en H_3PO_4 8.0M.

6.1.2 RECUPERACIÓN DE CADMIO POR FLOTACIÓN IÓNICA.

En cada uno de los medios ácidos la recuperación de cadmio se incrementó a medida que aumentó la concentración de dietilditiofosfonato de sodio adicionado (figuras 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8).

En todos los medios la recuperación máxima se alcanzó con $\phi = 5$, los valores son: 85%, 90%, 96% y 97% para el medio H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente.

6.2 PRECIPITACIÓN.

6.2.1 PRECIPITACIÓN DE LAURILSULFATO DE BARIO.

La precipitación del laurilsulfato de bario se incrementa al aumentar la concentración de laurilsulfato de sodio. La máxima tasa de precipitación se alcanza en todos los medios con el máximo valor de ϕ estudiado, que corresponde a el 64% en H_3PO_4 2.0M y 85% en H_3PO_4 4.0M para $\phi = 5.00$; y 91% para $\phi = 6.00$ en H_3PO_4 5.5 y 8.0M.

En las figuras 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12 se muestran las gráficas de pLS y pBa vs ϕ y se indica el valor de ϕ donde empieza la CMC.

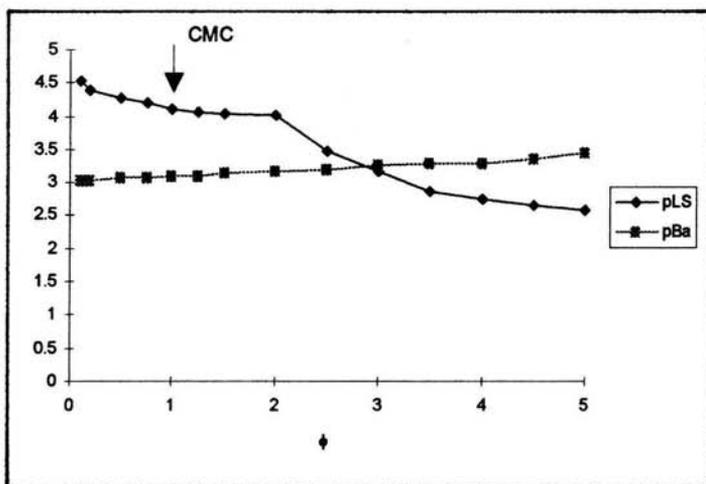


Fig. 6.9

Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 2.0M.

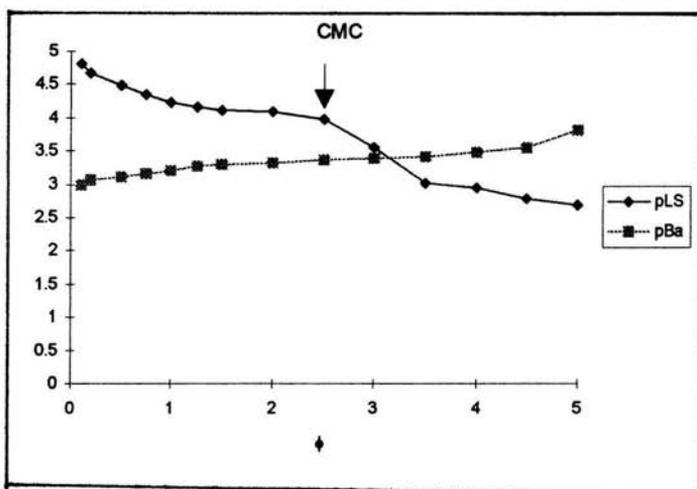


Fig. 6.10

Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 4.0M.

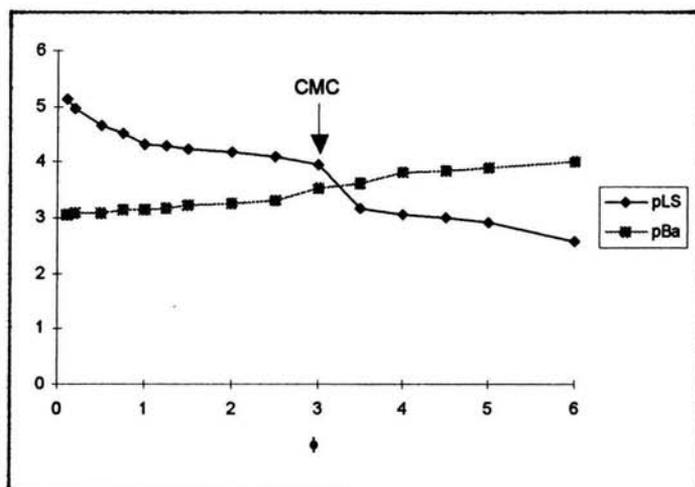


Fig. 6.11

Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 5.5M.

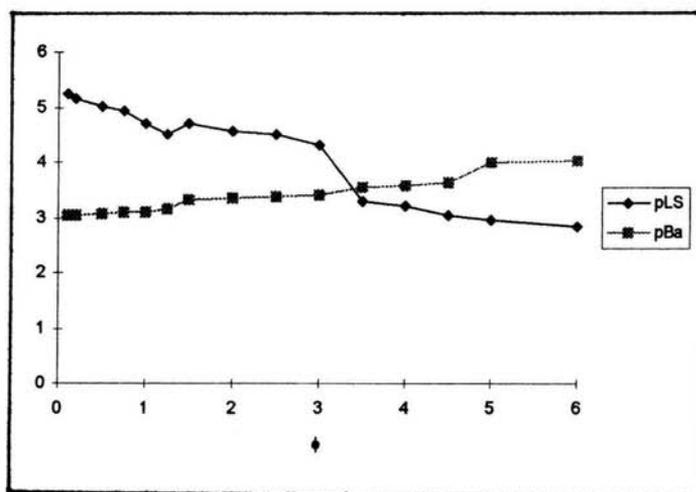


Fig. 6.12

Gráfica de pLS y pBa vs ϕ , para H_3PO_4 8.0M.

6.2.2 PRECIPITACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.

La precipitación del dietilditiofosfonato de cadmio se incrementa con la concentración de dietilditiofosfonato de sodio, ésta es mayor del 90% desde $\phi = 4$ en los medios 5.5 y 8.0M de H_3PO_4 (figuras 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8).

La máxima tasa de precipitación se alcanza en todos los medios con el máximo valor de ϕ estudiado, que corresponde a: 87% en H_3PO_4 2.0M, 92% en H_3PO_4 4.0M, 99% en H_3PO_4 5.5M y 98% en H_3PO_4 8.0M.

En las figuras 6.13, 6.14, 6.15 y 6.16 se muestran las gráficas de pLET y pCd vs ϕ y se indica el valor de ϕ donde el precipitado se aprecia visulamente.

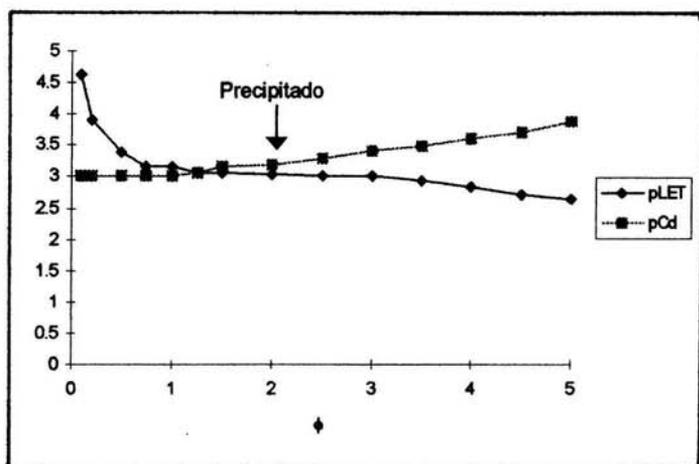


Fig. 6.13

Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 2.0M.

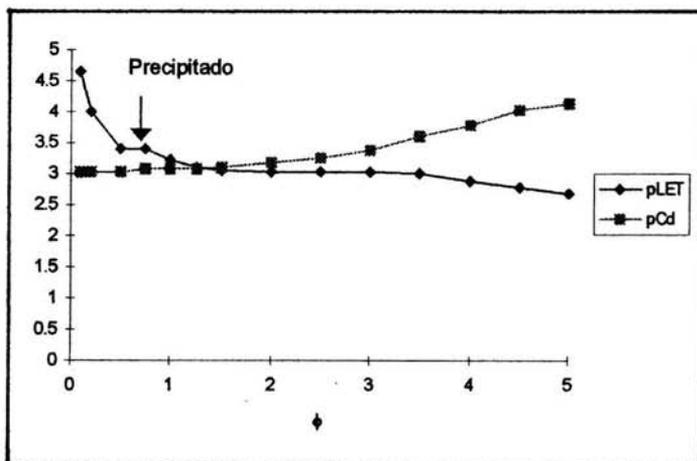


Fig. 6.14

Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 4.0M.

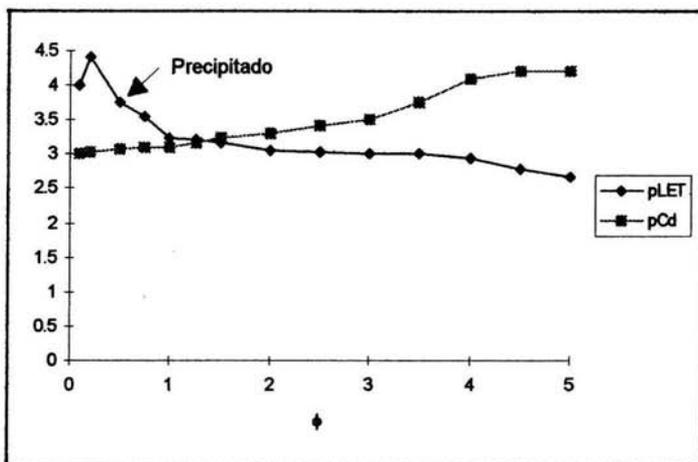


Fig. 6.15

Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 5.5M.

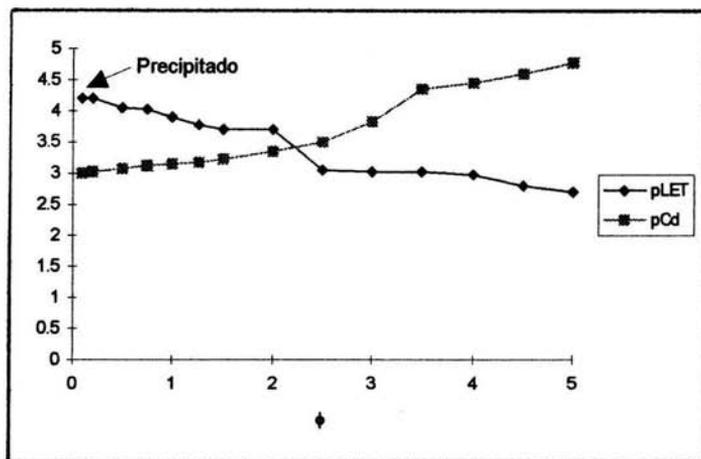


Fig. 6.16

Gráfica de pLET y pCd vs ϕ , para H_3PO_4 8.0M.

6.2.3 ESPECTROS DE MASAS.

Los espectros de masas en las modalidades de FAB⁺ y FAB⁻, del precipitado Ba(LS)₂↓ para los cuatro medios ácidos, presentan las mismas señales (ver tablas 6.9 y 6.10).

Tabla 6.9

Señales m/z observadas en FAB⁺, del precipitado Ba(LS)₂↓, para los cuatro medios ácidos concentrados estudiados.

Señal, m/z.	Corresponde a:
137	Ba ²⁺
403	[Ba(LS)] ⁺
667	Ba(LS) ₂

Tabla 6.10

Señales m/z observadas en FAB⁻, del precipitado Ba(LS)₂↓, para los cuatro medios ácidos concentrados estudiados.

Señal, m/z.	Corresponde a:
97	H ₂ PO ₄ ⁻
265	LS ⁻

Los espectros de masas en la modalidad de FAB⁻, del precipitado Cd(LET)₂↓, para los cuatro medios ácidos estudiados, presentan, las mismas señales (ver tabla 6.11).

Tabla 6.11

Señales m/z observadas en FAB⁻, del precipitado Cd(LET)₂↓, para los cuatro medios ácidos concentrados estudiados.

Señal, m/z.	Corresponde a:
185	LET ⁻

6.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.

6.3.1 TURBIDEZ.

En las zonas de turbidez débil, el precipitado Ba(LS)₂↓ decanta completamente, es decir está bien floculado. En la zona donde se observa cierta turbidez, los cristales de Ba(LS)₂↓ se dispersan y permanecen suspendidos en disolución. Las figuras 6.17, 6.18, 6.19 y 6.20 muestran las gráficas de turbidez en función de ϕ .

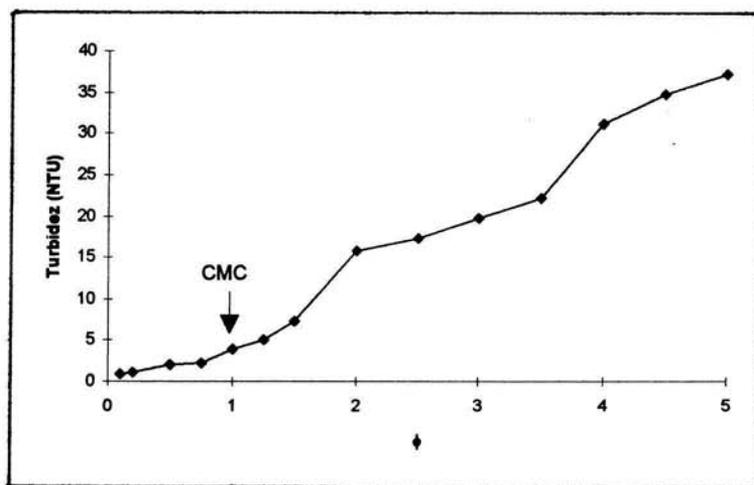


Fig. 6.17

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado Ba(LS)₂↓, en H₃PO₄ 2.0M.

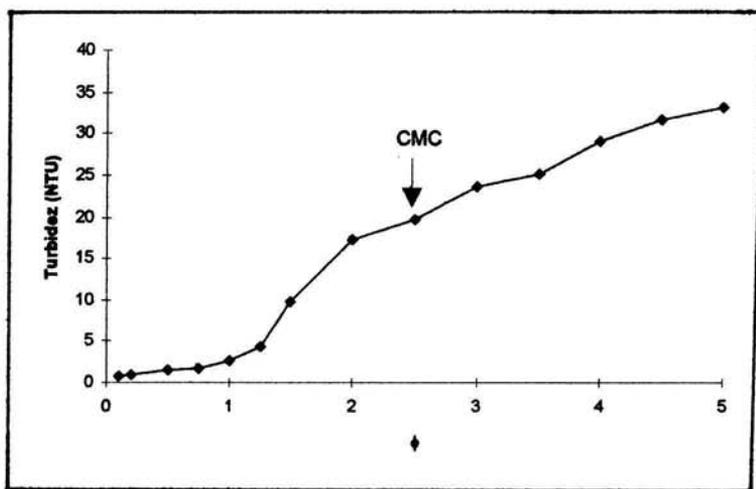


Fig. 6.18

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Ba}(\text{LS})_2 \downarrow$, en H_3PO_4 4.0M.

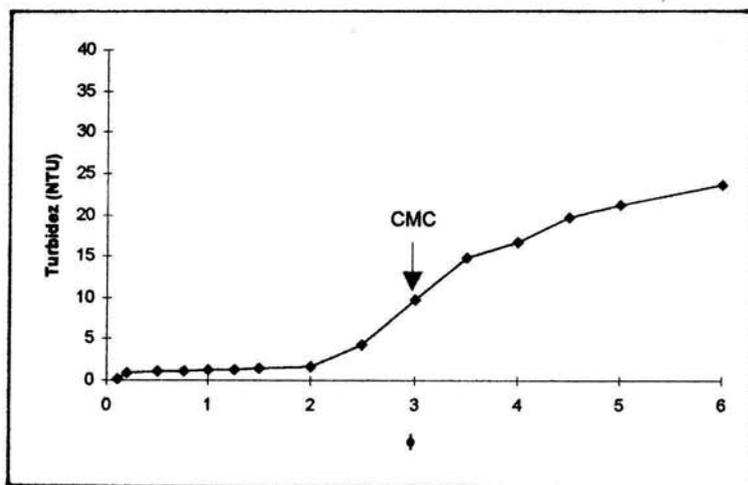


Fig. 6.19

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Ba}(\text{LS})_2 \downarrow$, en H_3PO_4 5.5M.

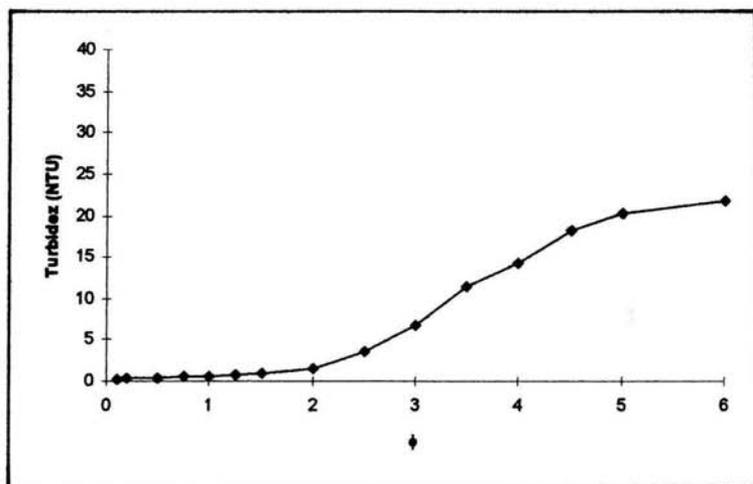


Fig. 6.20

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Ba}(\text{LS})_2 \downarrow$, en H_3PO_4 8.0M.

La turbidez del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2 \downarrow$ es muy baja, lo cual indica que el precipitado obtenido está bien floculado (la decantación es prácticamente completa).

Las figuras 6.21, 6.22, 6.23 y 6.24 muestran las gráficas de turbidez en función de ϕ .

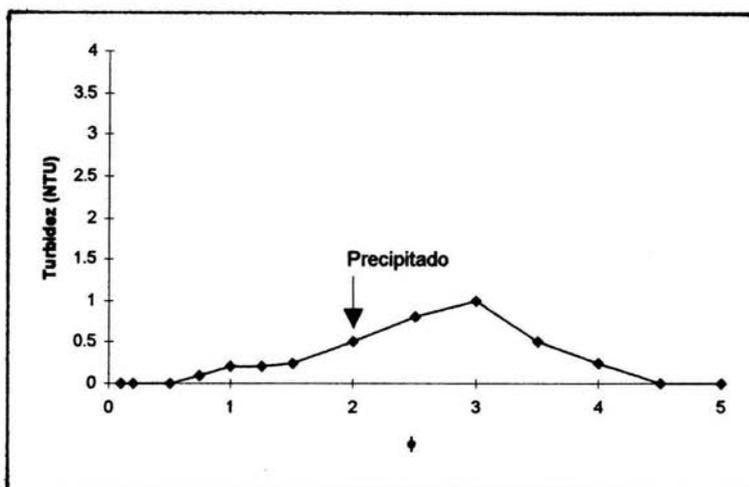


Fig. 6.21

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2$, en H_3PO_4 2.0M.

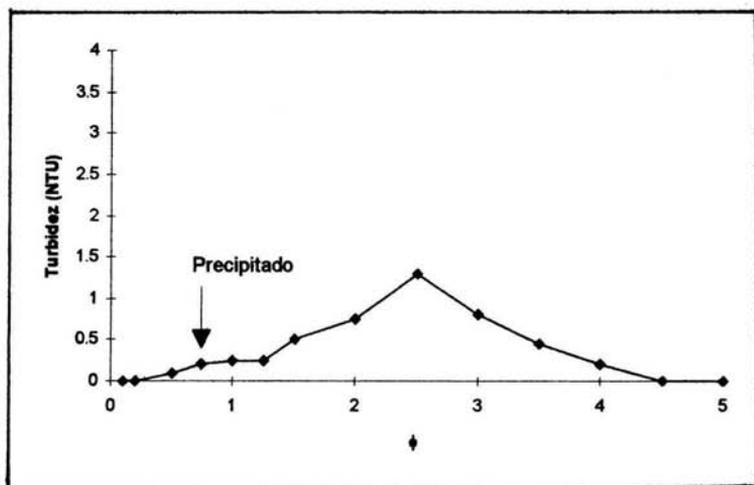


Fig. 6.22

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2$, en H_3PO_4 4.0M.

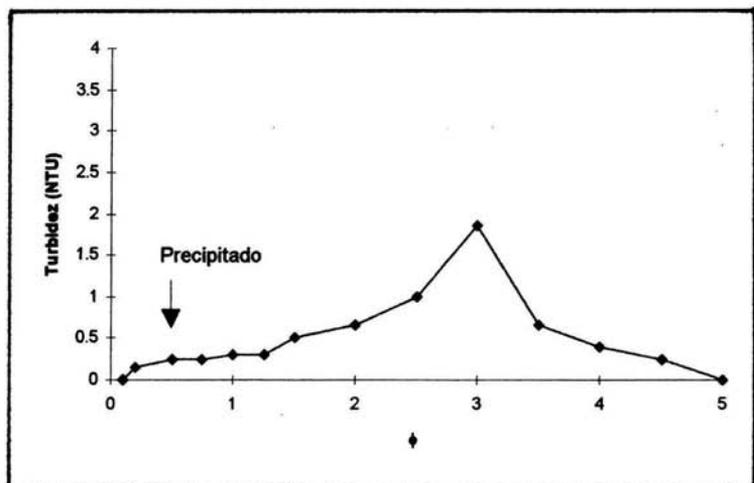


Fig. 6.23

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$, en H_3PO_4 5.5M.

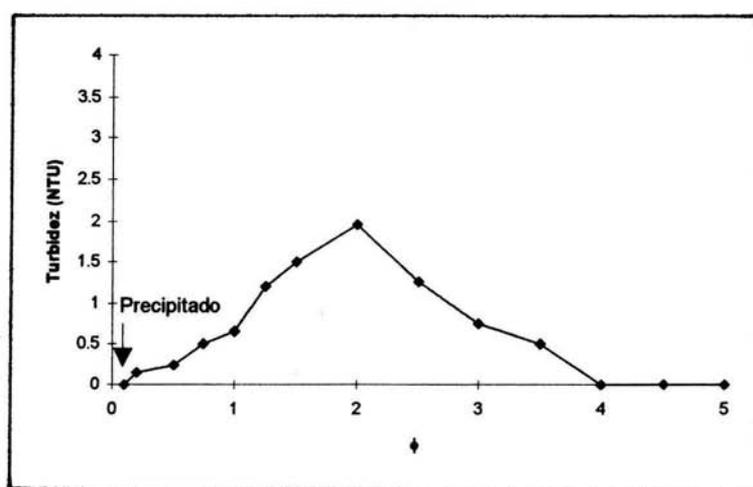


Fig. 6.24

Gráfica turbidez en función de ϕ , del precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$, en H_3PO_4 8.0M.

6.3.2 DETERMINACIÓN DE LA CMC DEL ION LAURILSULFATO.

La rodamina B en los medios H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M presenta coloración naranja fluorescente. Antes de la CMC la coloración del complejo formado de la rodamina B con el ion LS^- es naranja-rojizo fluorescente y en presencia de micelas, ésta cambia a rosa fluorescente.

La CMC del **laurilsulfato de sodio** en medio acuoso es $6 \times 10^{-3}\text{M}$ [48] y en los medios H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M, estudiados, los valores determinados con rodamina B son: $7 \times 10^{-5}\text{M}$, $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$, $3 \times 10^{-4}\text{M}$ y $3 \times 10^{-3}\text{M}$, respectivamente.

La CMC del **laurilsulfato de sodio** con las concentraciones estudiadas se alcanza en H_3PO_4 2.0M desde $1.00 \leq \phi$, en H_3PO_4 4.0M desde $2.5 \leq \phi$ y en H_3PO_4 5.5M desde $3.50 \leq \phi$. En H_3PO_4 8.0M no se observa cambio de color, los valores que se obtuvieron de $[\text{LS}^-]_c$, son menores al valor de la CMC.

6.3.3 PUNTOS DE FUSIÓN Y TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN.

La tabla 6.12 muestra los puntos de fusión y las temperaturas de descomposición de los precipitados $\text{Ba}(\text{LS})_2 \downarrow$ y $\text{Cd}(\text{LET})_2 \downarrow$, en cada uno de los medios ácidos concentrados estudiados.

Tabla 6.12

Punto de fusión y temperaturas de descomposición de los precipitados $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$ y $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$.

Medio.	Precipitado $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$.		Precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2\downarrow$.
	Punto de fusión, °C.	Temperatura de descomposición, °C.	Temperatura de descomposición, °C.
H_3PO_4 2.0 M	125	245	220
H_3PO_4 4.0 M	125	220	200
H_3PO_4 5.5 M	125	200	180
H_3PO_4 8.0 M	125	180	160

El punto de fusión del precipitado $\text{Ba}(\text{LS})_2\downarrow$ es de 125°C. La temperatura de descomposición disminuye al aumentar la concentración de ácido fosfórico, es muy probable que haya quedado atrapado ácido en las partículas de precipitado, aún cuando se lavaron.

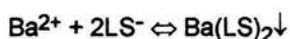
7.0 DISCUSIÓN.

7.1 PROCESO DE FLOTACIÓN IÓNICA.

7.1.1 FLOTACIÓN IÓNICA DE LAURILSULFATO DE BARIO.

El proceso de flotación iónica con surfactante comprende dos aspectos fundamentales:

- 1) Químico de precipitación:



Ec. 7.1

- 2) Y fisicoquímico de adsorción de monocapas de iones surfactantes (ver figura 7.1).

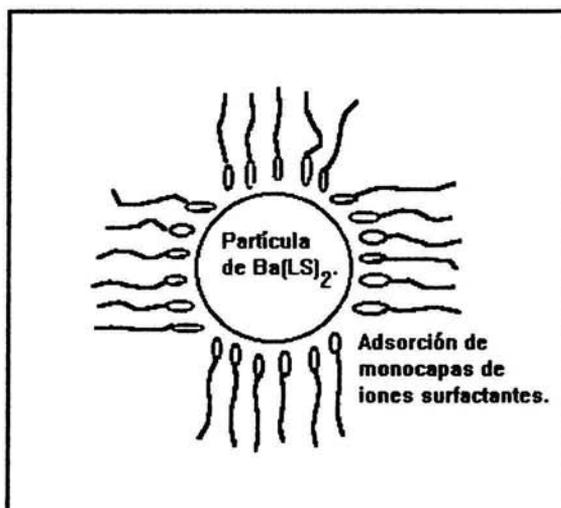


Fig. 7.1

Adsorción de monocapas de iones surfactantes en partículas de $\text{Ba}(\text{LS})_2 \downarrow$.

El sistema laurilsulfato de bario presenta en medios H_3PO_4 un comportamiento típico de flotación iónica. Su recuperación proporciona una curva con un máximo en los medios H_3PO_4 2.0 y 8.0M. En exceso de surfactante, la recuperación disminuye debido a la adsorción de una doble capa de tensoactivo, que hace que las partículas precipitadas se dispersen en el seno de las disoluciones, provocando así, una disminución en los rendimientos por flotación (ver figura 7.2).

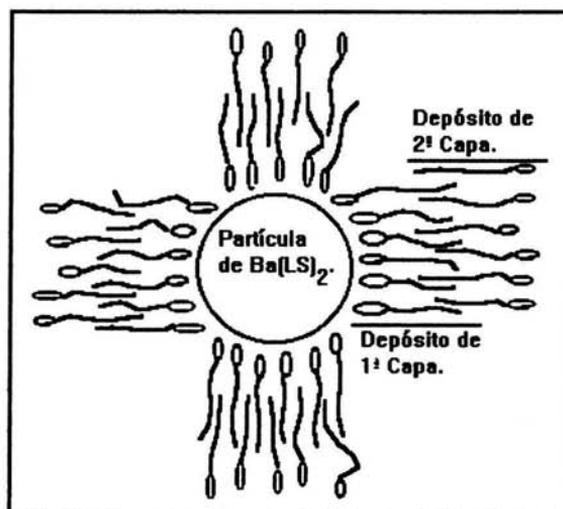


Fig. 7.2

Adsorción de una doble capa de tensoactivo, en las partículas de $Ba(LS)_2$ ↓.

En H_3PO_4 4.0 y 5.5M el efecto del depósito de la segunda capa se ve disminuido a causa del fenómeno de doble flotación (ver figura 7.3).

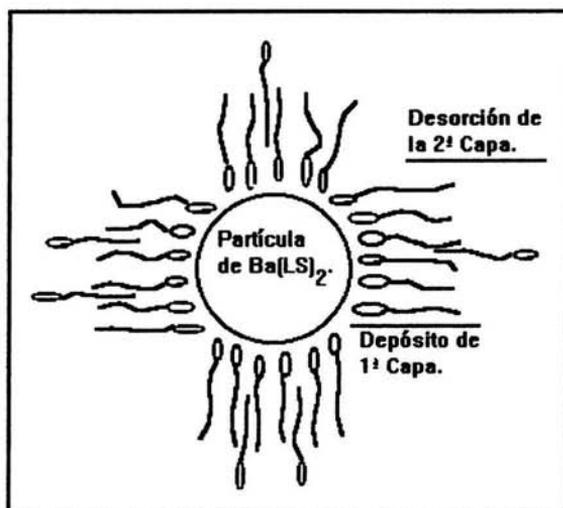


Fig. 7.3

Desorción de la segunda capa de surfactante, de la partícula $\text{Ba}(\text{LS})_2$ ↓.

El depósito de la bicapa de LS^- se presenta, de manera apreciable en todos los medios:

a) En los medios H_3PO_4 2.0 y 8.0M el efecto del depósito de la bicapa es importante.

b) No así en los medios H_3PO_4 4.0 y 5.5M donde éste se ve disminuido por el fenómeno de doble flotación que se observa en los intervalos de $5 \leq \phi \leq 7$ y $4 \leq \phi \leq 7$ respectivamente. Cabe mencionar que el fenómeno de doble flotación es poco apreciable, debido probablemente a la concentración inicial de Ba^{2+} , dado que estudios realizados en medio acuoso muestran la dependencia de éste con la concentración inicial del ion metálico [26].

El proceso de doble flotación es poco apreciable (como ya se mencionó para H_3PO_4 2.0 y 8.0M, pero no para H_3PO_4 4.0 y 5.5M), sin embargo los resultados mostrados pueden interpretarse de la siguiente manera:

1. Formación de un sólido hidrófobo. Adsorción de 1ª capa.

Los iones surfactantes adsorbidos se organizan de tal manera que las cadenas hidrófobas se orientan hacia la disolución y el grupo polar hacia el sólido. El sólido flota.

2. Formación de un sólido hidrófilo. Adsorción de 2ª capa.

Durante el depósito de la bicapa, los grupos polares del surfactante se orientan hacia la disolución, dando a la superficie del sólido un carácter hidrófilo, es decir, no flotable. El enlace entre las monocapas adsorbidas se efectúa mediante las cadenas alquílicas.

3. Sólido nuevamente hidrófobo. Desorción de 2ª capa.

Sólo se da este caso para H_3PO_4 4.0 y 5.5M. Debido a una perturbación del equilibrio (no determinada) comienza la desorción de la 2ª capa dejando al sólido nuevamente hidrófobo, flotable.

4. Sólido hidrófilo. Readsorción de la 2ª capa.

Para H_3PO_4 4.0 y 5.5M se adsorbe de nuevo la segunda capa, responsable de la disminución del rendimiento de flotación.

Estas interpretaciones se plantean con base en resultados de estudios precedentes [35*, 48**], partiendo del hecho de que los precipitados flotan después de ser recubiertos por una monocapa de surfactante.

*El proceso de flotación iónica de los iones bario en medio acuoso por los iones laurilsulfato ha sido bien estudiado y modelado por Bernasconi et al. Las curvas de

recuperación de bario en función de la concentración de laurilsulfato son típicamente curvas de un máximo, debido a que la adsorción del exceso de tensoactivo sobre la fase precipitada confiere a la superficie propiedades primero hidrófobas y después hidrófilas.

**Se estudió en el mismo medio y bajo las mismas condiciones de concentración, el comportamiento de flotación de los iones bario difiere considerablemente cuando se utiliza como colector el octilbencensulfonato de sodio, presentando un fenómeno de doble flotación, el cual no había sido observado anteriormente.

De acuerdo con el modelo de condensación bidimensional, la concentración al equilibrio de surfactante en la cual se produce la adsorción de éste sobre el sustrato sólido depende, por un lado, de la interacción normal entre el sólido adsorbente y la especie iónica por adsorber y, por otro lado, de las interacciones laterales entre las moléculas de tensoactivo [49].

Los sitios más energéticos correspondientes a las interacciones más fuertes (normales), se ocupan a bajas concentraciones de monómero surfactante. El proceso de flotación puede optimizarse conociendo los valores de C_e a los cuales ocurre el depósito de la bicapa, el K_s del equilibrio de precipitación, y la CMC del medio.

La CMC determinada para cada medio es un valor aproximado, de donde no es posible calcular los valores de C_e para el depósito de la segunda capa.

De las figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se observa que en ciertos intervalos de valores de ϕ , la flotación iónica es mayor que la precipitación. Los intervalos son: H_3PO_4 2.0M, $1.50 \leq \phi \leq 3.00$; H_3PO_4 4.0M, $1.25 \leq \phi \leq 4.50$; H_3PO_4 5.5M, $1.25 \leq \phi \leq 3.50$ y H_3PO_4 8.0M, $0.50 \leq \phi \leq 4.00$. La flotación iónica es mayor porque cuando pasan las burbujas de aire a través de las disoluciones estas interaccionan con la parte hidrófoba del ion laurilsulfato, quedando la parte hidrófila orientada hacia las disoluciones, la cual reacciona químicamente con el ion Ba^{2+} y se forma el precipitado $Ba(LS)_2 \downarrow$ (ver figura 7.4).

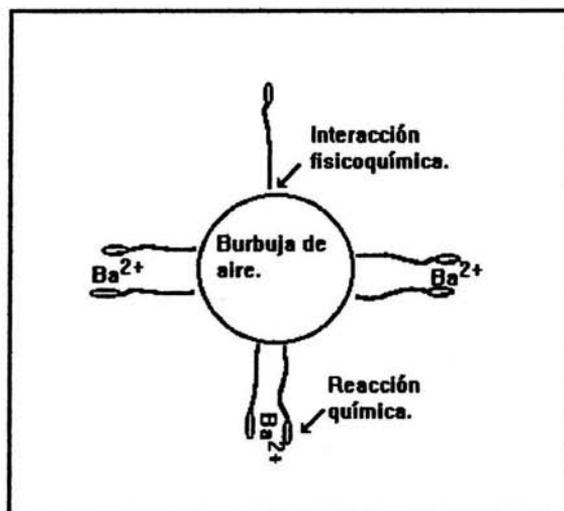


Fig. 7.4

Interacción fisicoquímica: burbuja de aire-ion laurilsulfato, reacción química: $Ba(LS)_2 \downarrow$.

7.1.2 FLOTACIÓN IÓNICA DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.

De las figuras 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8 de dietilditiofosfonato de cadmio se observa que en los medios H_3PO_4 2.0 y 4.0M, la recuperación por flotación iónica es mayor que por precipitación ($0.10 \leq \phi \leq 2.00$ y $0.50 \leq \phi \leq 1.50$, respectivamente), para valores de ϕ mayores se superponen. En H_3PO_4 5.5 y 8.0M, la precipitación es mayor a la flotación iónica.

El sistema dietilditiofosfonato de cadmio no presenta un comportamiento típico de flotación iónica con surfactantes (curva de recuperación con un máximo) debido a la naturaleza del agente precipitante (LET^-), es decir la adsorción de la 2ª capa de surfactante no se presenta y por tanto la disminución de %R tampoco (ver figura 7.5).

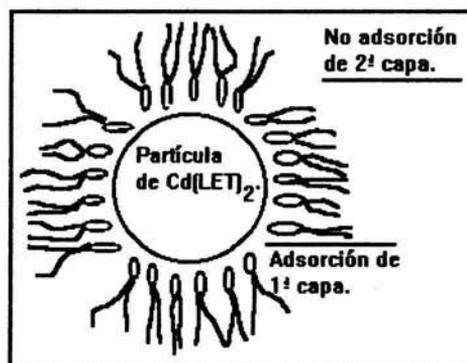


Fig. 7.5

Adsorción de 1ª capa de reactivo precipitante, no adsorción de 2ª capa.

El proceso de flotación iónica favorece la reacción de precipitación entre el ion dietilditiofosfonato y el ion Cd^{2+} en H_3PO_4 2.0 y 4.0M (las burbujas de aire al pasar a través de las disoluciones interaccionan con la parte hidrófoba del ion dietilditiofosfonato, la parte hidrófila se orienta hacia las disoluciones reaccionando químicamente con el ion Cd^{2+}), ver figura 7.6. En H_3PO_4 5.5 y 8.0M la recuperación por precipitación es mayor que por flotación iónica para valores de $\phi \leq 5.0$, el aumento de la viscosidad de los medios no permite a las burbujas de aire separar el precipitado $\text{Cd}(\text{LET})_2$, es decir la interacción fisicoquímica de adsorción entre la parte hidrófoba del precipitado y la burbuja de aire se ve disminuida. Es claro que el proceso de flotación iónica está gobernado únicamente por la reacción de precipitación, la cual se ve afectada por la solvatación del Cd^{2+} y del LET^- . De las mismas figuras se observa que para valores de $\phi \geq 5.00$ ambas gráficas se superponen.

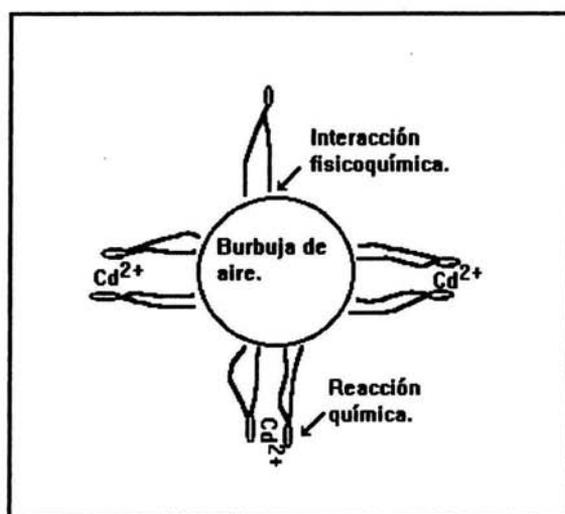


Fig. 7.6

Interacción fisicoquímica: burbuja de aire-ion dietilditiosfosfonato, reacción química:



7.2 PRECIPITACIÓN.

7.2.1 PRECIPITACIÓN DE LAURILSULFATO DE BARIO.

El Ba^{2+} determinado en los filtrados de los diferentes medios ácidos corresponde al Ba^{2+} no precipitado, no así para el ion laurilsulfato, ya que tiene una cadena hidrocarbonada larga, la cual hace que la solubilidad de éste disminuya conforme aumenta la concentración de ácido. Al filtrar las disoluciones no sólo queda en el papel filtro $\text{Ba}(\text{LS})_2 \downarrow$, sino también ion laurilsulfato que se separó de los medios.

Debido a que no se cuantificó la cantidad de ion laurilsulfato al equilibrio no es posible trazar los diagramas de solubilidad y por ende calcular la estequiometría y los valores de las constantes de producto de solubilidad. Las gráficas de pBa y pLS en función de ϕ (figuras 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12), así lo corroboran, para el valor de $\phi = 2.00$ las gráficas de pBa cambiarían de pendiente positiva a pendiente cero y las gráficas de pLS de pendiente cero a pendiente negativa.

En H_3PO_4 2.0 se alcanza el valor de la CMC desde $1.00 \leq \phi$, lo que no permite calcular el valor de la constante de producto de solubilidad, ya que la concentración de ion laurilsulfato que se determinó corresponde a la concentración proveniente del equilibrio de solubilidad más la concentración de ion laurilsulfato que participa en la formación de micelas. En H_3PO_4 4.0 y 5.5M se alcanza el valor de la CMC desde $2.50 \leq \phi$ y $3.00 < \phi$, respectivamente; la presencia de micelas así como la disminución de la solubilidad del ion laurilsulfato, son los responsables de que no se determinen la estequiometría y las constantes de producto de solubilidad. En H_3PO_4 8.0M no se alcanza el valor de la CMC, pero la disminución de la solubilidad del ion laurilsulfato es la principal causa de que no se determine la estequiometría y la constante de producto de solubilidad.

La presencia de micelas así como la disminución de la solubilidad de ion laurilsulfato conforme aumenta la concentración de ácido hacen que la reacción de precipitación entre el ion Ba^{2+} y el ion laurilsulfato dependan de estos fenómenos.

La floculación guarda estrecha relación con la turbidez de la disolución (figuras 6.21, 6.22, 6.23 y 6.24). Durante la precipitación y depósito de la primera monocapa, ésta es despreciable. El sólido formado se encuentra bien floculado, la disolución es transparente. Durante el depósito de la segunda monocapa, las partículas cargadas se repelen y se dispersan en la disolución en forma de cristales muy pequeños, apareciendo la turbidez en la disolución (sólo para H_3PO_4 8.0M, figura 6.24).

En cuanto a los espectros de masas, es importante aclarar que la intensidad de las señales varían porque la concentración de sólido presente en la matriz no fue la misma. Las señales correspondientes a los compuestos formados entre el ion Ba^{2+} y el ion LS^- son intensas con esto se confirma, que la reacción química de precipitación entre el ion Ba^{2+} y el ion LS^- , si se llevó a cabo en los medios ácidos. Las señales de los compuestos formados entre el ion Ba^{2+} y el ion laurilsulfato en FAB^+ no son muy intensas porque las señales de la matriz son más intensas (señales m/z: 91, 181 y 235), éstas son debidas a las diferentes interacciones que hay entre las moléculas de

glicerol y la manera de ionizarse. En FAB⁻ la señal del ion laurilsulfato es muy clara, la interferencia de la matriz es mínima.

7.2.2 PRECIPITACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.

El Cd²⁺ determinado en los filtrados de los diferentes medios ácidos corresponde al Cd²⁺ al equilibrio.

Con los datos que se tienen no es posible calcular el valor de la constante de producto de solubilidad de la reacción de precipitación, el ion dietilditiofosfonato que se determinó no corresponde a todo el ion dietilditiofosfonato libre proveniente de la reacción de precipitación y de la reacción de formación de complejo, ya que éste se descompone [37]. Las gráficas de pCd y pLET en función de ϕ (figuras 6.13, 6.14, 6.15 y 6.16), así lo corroboran, para el valor de $\phi = 2.00$ las gráficas de pCd cambiarían de pendiente positiva a pendiente cero y las gráficas de pLET de pendiente cero a pendiente negativa.

Aunque la turbidez es baja ésta se incrementa conforme aumenta la concentración de ácido fosfórico, es decir favorece la reacción de precipitación.

En cuanto a los espectros de masas, es importante aclarar que la intensidad de las señales varía porque la concentración de sólido presente en la matriz no fue la misma.

Las señales m/z no son muy intensas porque el Cd es un elemento que pertenece a los metales de transición, y estos elementos en particular tienden a formar complejos con compuestos que tienen electrones disponibles, es muy probable que el ion Cd²⁺ haya formado un compuesto más estable con la matriz (alcohol 3-nitrobencílico, FAB⁺), y al realizar el bombardeo con xenón no salió una cantidad considerable de ion Cd²⁺, sino que se quedó en la matriz. Un fenómeno similar ocurrió con el reactivo precipitante, al quedar "libre", interaccionó químicamente con la matriz (trietanolamina, FAB⁻). Las señales m/z de ambas matrices son muy intensas.

8.0 CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos en las diferentes etapas del trabajo experimental, se pueden expresar las siguientes conclusiones:

8.1 FLOTACIÓN IÓNICA.

8.1.1 FLOTACIÓN IÓNICA DE LAURILSULFATO DE BARIO.

- Se puede extraer Ba^{2+} de medios fosfóricos concentrados por flotación iónica, empleando como colector laurilsulfato de sodio.

- La interfase líquido-gas favorece la reacción química de precipitación entre el ion Ba^{2+} y el ion LS^- , en un cierto intervalo de concentración de laurilsulfato de sodio:

En H_3PO_4 2.0M, es $1.50 \leq \phi \leq 3.00$.

En H_3PO_4 4.0M, es $1.25 \leq \phi \leq 4.50$.

En H_3PO_4 5.5M, es $1.25 \leq \phi \leq 3.50$.

En H_3PO_4 8.0M, es $0.50 \leq \phi \leq 4.00$.

- La eficiencia del proceso de flotación iónica del laurilsulfato de bario en los medios ácidos concentrados de H_3PO_4 depende de la interacción química de precipitación y de la interacción fisicoquímica de adsorción de mocapas de surfactante:

En H_3PO_4 2.0 y 8.0M el precipitado laurilsulfato de bario tiene un comportamiento típico de flotación iónica: curva de recuperación con un máximo.

En H_3PO_4 4.0 y 5.5M se presenta el fenómeno de refloculación: curva de recuperación con dos máximos, el 2º máximo no está bien definido.

El exceso de surfactante perjudica la flotabilidad del laurilsulfato de bario, ya que la adsorción de la doble capa (principalmente en H_3PO_4 2.0 y 8.0M), tiene efectos considerables en los rendimientos de flotación.

8.1.2 FLOTACIÓN IÓNICA DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.

- Se puede extraer Cd^{2+} de medios fosfóricos concentrados por flotación iónica, aunque el proceso no es muy eficiente empleando un exceso como reactivo precipitante y colector dietilditiofosfonato de sodio.

- La interfase líquido-gas favorece la reacción química de precipitación entre el ion Cd^{2+} y el ion LET^- , en un cierto intervalo de concentración de dietilditiofosfonato de sodio:

En H_3PO_4 2.0M, es $0.10 \leq \phi \leq 2.00$.

En H_3PO_4 4.0M, es $0.50 \leq \phi \leq 1.50$.

- La eficiencia del proceso de flotación iónica del dietilditiofosfonato de cadmio en los medios ácidos concentrados de H_3PO_4 depende de la interacción química de precipitación y de la interacción fisicoquímica de adsorción de monocapas de reactivo precipitante en las burbujas:

En todos los medios ácidos estudiados el precipitado dietilditiofosfonato de cadmio no tiene un comportamiento típico de flotación iónica: curva de recuperación con un máximo.

En H_3PO_4 5.5 y 8.0M la recuperación de dietilditiofosfonato de cadmio por precipitación es mayor que por flotación iónica. El aumento de la viscosidad de los

medios disminuye la interacción fisicoquímica de adsorción entre la parte hidrófoba del precipitado y las burbujas de aire.

La naturaleza del reactivo precipitante (dietilditiofosfonato de sodio) y la viscosidad de los medios, tienen efectos considerables en los rendimientos de flotación.

8.2 PRECIPITACIÓN.

8.2.1 PRECIPITACIÓN DE LAURILSULFATO DE BARIO.

- Con los resultados que se obtuvieron no es posible calcular los valores de las constantes de producto de solubilidad del laurilsulfato de bario en los diferentes medios ácidos.

La solubilidad del laurilsulfato de sodio disminuye conforme aumenta la concentración de ácido, esto se debe a la cadena hidrocarbonada tan larga del laurilsulfato de sodio y a que aumenta la viscosidad de los medios.

El valor de la CMC del laurilsulfato de sodio en cada uno de los medios ácidos es menor que en agua:

En H_3PO_4 2.0M, es $7 \times 10^{-5}\text{M}$.

En H_3PO_4 4.0M, es $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$.

En H_3PO_4 5.5M, es $3 \times 10^{-4}\text{M}$.

En H_3PO_4 8.0M, es $3 \times 10^{-3}\text{M}$.

- El valor de la CMC se alcanza:

En H_3PO_4 2.0M, desde $\phi \leq 1.00$.

En H_3PO_4 4.0M, desde $\phi \leq 2.50$.

En H_3PO_4 5.5M, desde $\phi < 3.00$.

La presencia de micelas así como la disminución de la solubilidad del ion laurilsulfato, son los responsables de que no se determinen la estequiometría y las constantes de producto de solubilidad.

- En H_3PO_4 8.0M, no se alcanza el valor de la CMC, pero la disminución de la solubilidad del ion laurilsulfato es la principal responsable de que no se determine la estequiometría y la constante de producto de solubilidad.

- La floculación guarda estrecha relación con la turbidez:

Durante la precipitación y depósito de la primera monocapa, la turbidez es despreciable.

Durante el depósito de la segunda monocapa, las partículas cargadas se repelen y se dispersan en la disolución en forma de cristales muy pequeños, apareciendo la turbidez en la disolución.

- Los espectros de masas en sus modalidades de FAB^+ y FAB^- , muestran que las sustancias que forman las partículas del precipitado laurilsulfato de bario efectivamente son el ion Ba^{2+} y el ion LS^- .

8.2.2 PRECIPITACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE CADMIO.

- Con los resultados que se obtuvieron no es posible calcular los valores de las constantes de producto de solubilidad del dietilditiofosfonato de cadmio en los diferentes medios ácidos.

- El ion dietilditiofosfonato que se determinó no corresponde a todo el ion dietilditiofosfonato libre proveniente de la reacción de precipitación, porque éste se descompone.

- La turbidez es baja, ésta se incrementa conforme aumenta la concentración de ácido fosfórico, es decir que se favorece la reacción de precipitación.

- Los espectros de masas en sus modalidad de FAB⁻, muestra que una de las sustancias que forman las partículas del precipitado dietilditiofosfonato de cadmio es el ion LET⁻.

9.0 RECOMENDACIONES.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se recomienda:

Desarrollar métodos analíticos que permitan cuantificar el ion laurilsulfato en medios concentrados de ácido para determinar sus coeficientes de actividad.

Desarrollar métodos analíticos adecuados para determinar la CMC del ion laurilsulfato en los medios concentrados de H_3PO_4 y poder modelar el proceso de flotación iónica de $\text{Ba}(\text{LS})_2$.

Estudiar la química del Ba^{2+} , LS^- , Cd^{2+} y LET^- en los medios concentrados de ácido, para conocer los fenómenos que afectan la estequiometría de las reacciones de precipitación así como el valor de las constantes de producto de solubilidad.

10.0 SUGERENCIAS PARA UN TRABAJO FUTURO.

Con los resultados obtenidos de este trabajo, se sugiere:

Para ambos precipitados $Ba(LS)_2\downarrow$ y $Cd(LET)_2\downarrow$, poner a punto el método de gravimetría, en cada uno de los medios ácidos para determinar los valores de las constantes de producto de solubilidad.

Realizar estudios sobre flotación iónica y precipitación de la reacción $Ba^{2+} + 2LS^- \leftrightarrow Ba(LS)_2\downarrow$, para valores cercanos de ϕ entre 2.0 y 7.0, y definir el fenómeno de refloculación (doble flotación) en H_3PO_4 4.0 y 5.5M.

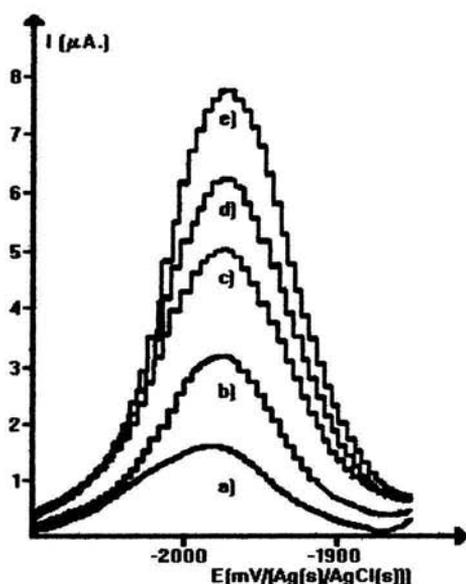
Realizar estudios sobre flotación iónica y precipitación de la reacción $Cd^{2+} + 2LET^- \leftrightarrow Cd(LET)_2\downarrow$, para valores de $\phi \geq 5.0$, porque arriba de este valor para todos los medios concentrados de ácido se obtiene un buen %R (porcentaje de recuperación) y %X (tasa de precipitación).

11.0 ANEXOS.

11.1 DETERMINACIÓN DE Ba²⁺ POR REDISOLUCIÓN ANÓDICA DIFERENCIAL DE PULSOS.

Las figuras 11.1, 11.2, 11.3, 11.4, 11.5, 11.6 11.7 y 11.8 muestran algunos de los polarogramas trazados así como sus respectivos gráficos, para las disoluciones reconstituidas del ataque de las muestras obtenidas del proceso de flotación iónica, y las figuras 11.9, 11.10, 11.12, 11.13, 11.14, 11.15 y 11.16 algunos de los polarogramas trazados así como sus respectivos gráficos, para las disoluciones reconstituidas del ataque de las muestras obtenidas del proceso de precipitación.

El Ba²⁺ no flotado y al equilibrio de cada una de las disoluciones se cuantificó midiendo la altura de los picos. Después se obtuvieron las ecuaciones de las rectas de adiciones estándar para cada disolución estudiada y a partir del valor obtenido por extrapolación al eje de las abscisas se determinó el Ba²⁺ en las alícuotas tomadas, de las disoluciones reconstituidas del ataque.



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.
- Regresión lineal:
 $I = 1.3622 + 2,819,895*[Ba^{2+}]$,
 $r = 0.9995$.
- Límite de confianza al 95%:
 $4.83 \times 10^{-7}M \pm 9.36 \times 10^{-8}M$

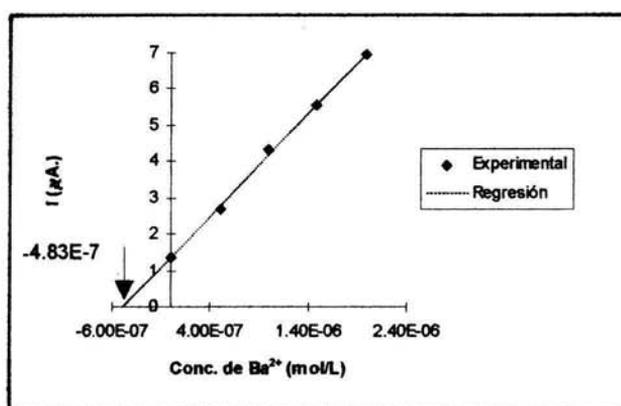
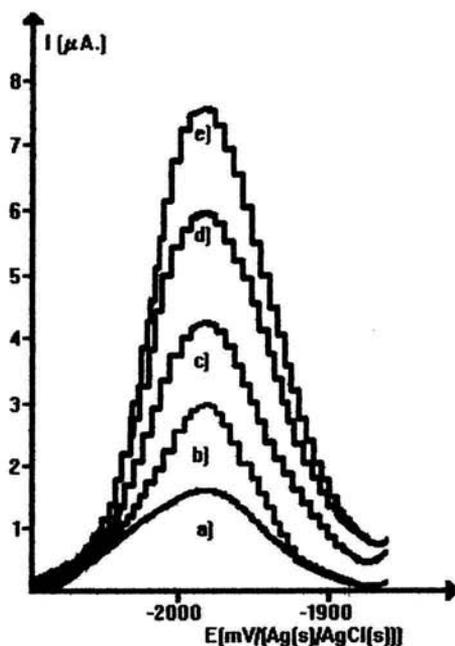


Fig. 11.1

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 2 ($\phi = 0.20$, H_3PO_4 2.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 1.2407 + 2,932,103*[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9999.$$

Límite de confianza al 95%:

$$4.23 \times 10^{-7}M \pm 2.10 \times 10^{-8}M$$

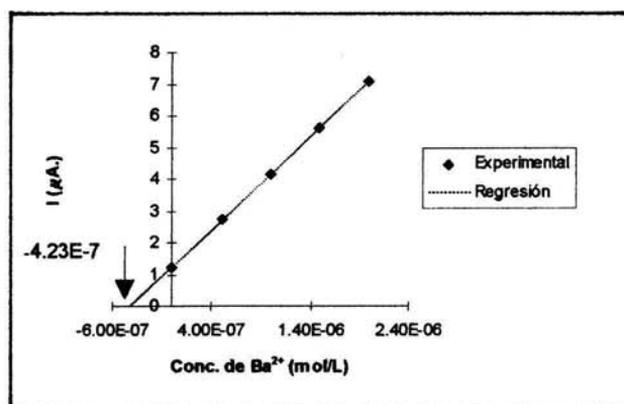
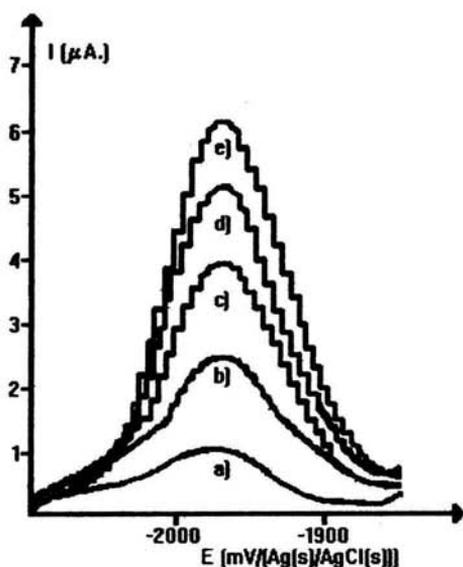


Fig. 11.2

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 12 ($\phi = 4.00$, H_3PO_4 2.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



a) Muestra,

b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,

c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,

d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,

e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 1.0587 + 2,242,477[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9988.$$

Límite de confianza al 95%:

$$4.72 \times 10^{-7}M \pm 3.69 \times 10^{-9}M$$

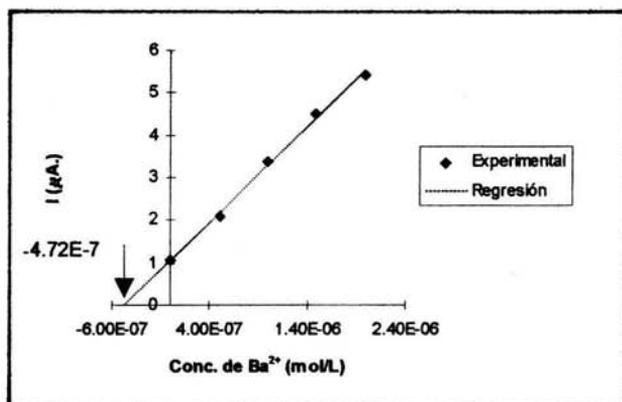
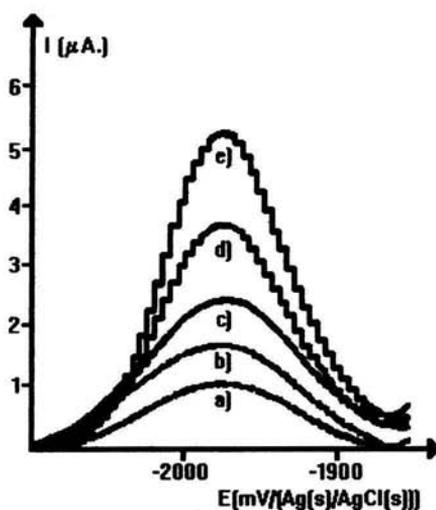


Fig. 11.3

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 4.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 0.2623 + 1,978,048[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9991.$$

Límite de confianza al 95%:

$$1.33 \times 10^{-7}M \pm 7.30 \times 10^{-8}M$$

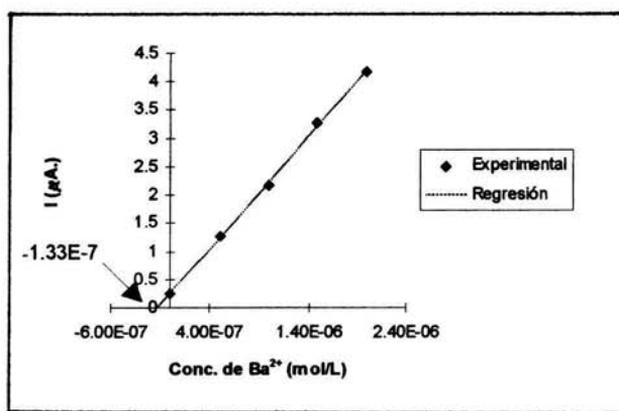
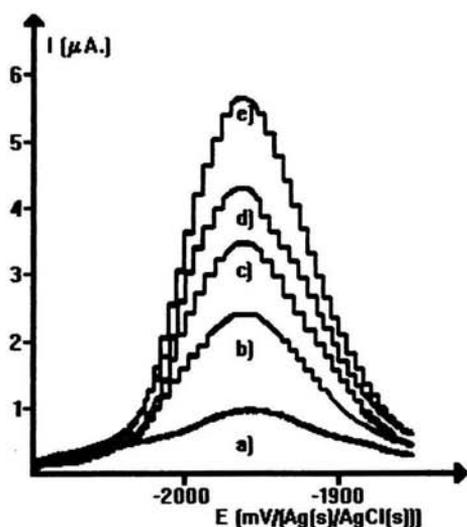


Fig. 11.4

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 13 ($\phi = 4.50$, H_3PO_4 4.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



a) Muestra,

b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,

c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,

d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,

e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 0.9104 + 2,232,780[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9967.$$

Límite de confianza al 95%:

$$4.08 \times 10^{-7}M \pm 9.71 \times 10^{-9}M$$

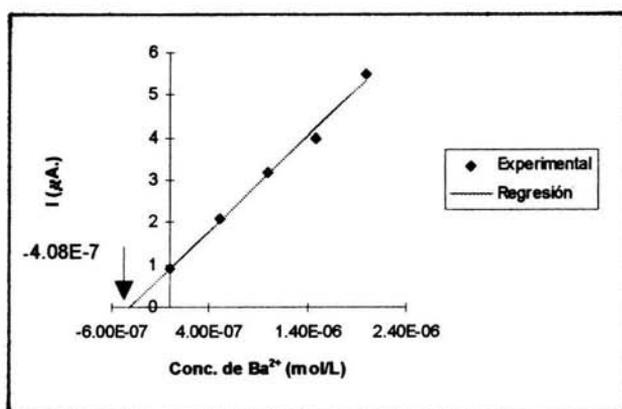
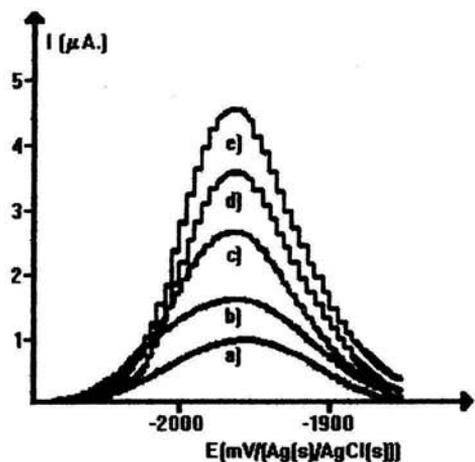


Fig. 11.5

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 4 ($\phi = 0.75$, H_3PO_4 5.5M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 0.6968 + 1,990,482[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9993.$$

Límite de confianza al 95%:
 $3.50 \times 10^{-7}M \pm 7.46 \times 10^{-8}M$

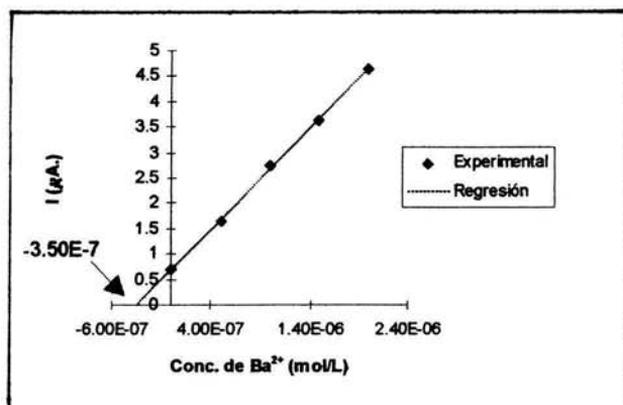
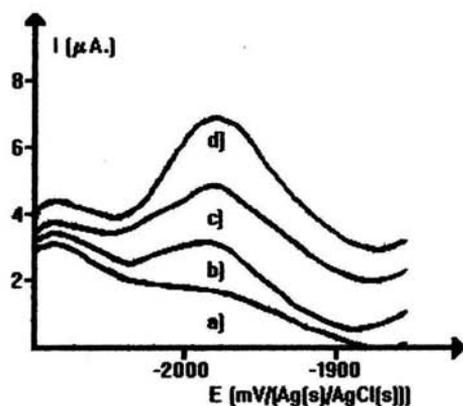


Fig. 11.6

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 16 ($\phi = 7.00$, H_3PO_4 5.5M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,

Regresión lineal:
 $I = 0.2722 + 1,990,287[Ba^{2+}]$,
 $r = 0.9999$.
 Límite de confianza al 95%:
 $1.37 \times 10^{-7}M \pm 1.18 \times 10^{-10}M$

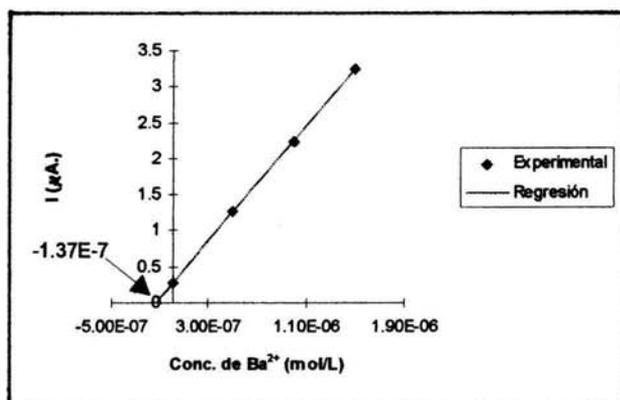
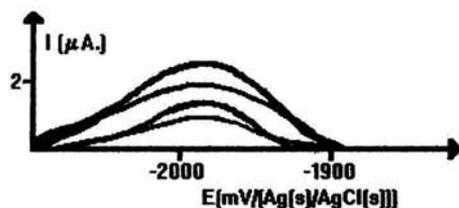


Fig. 11.7

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 6 ($\phi = 1.25$, H_3PO_4 8.0M), 3 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 40 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,

Regresión lineal:

$$I = 0.5865 + 1,463,120[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9999.$$

Límite de confianza al 95%:
 $4.01 \times 10^{-7}M \pm 5.08 \times 10^{-11}M$

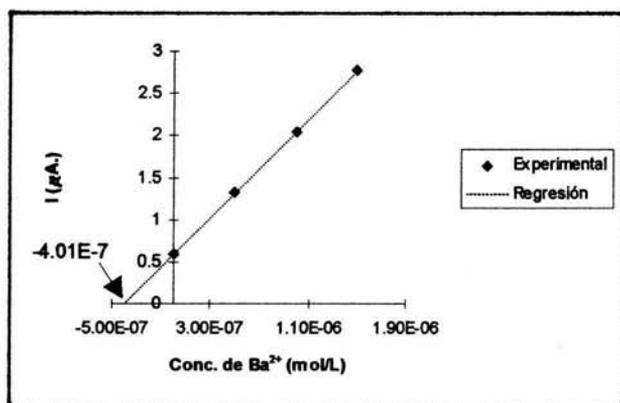
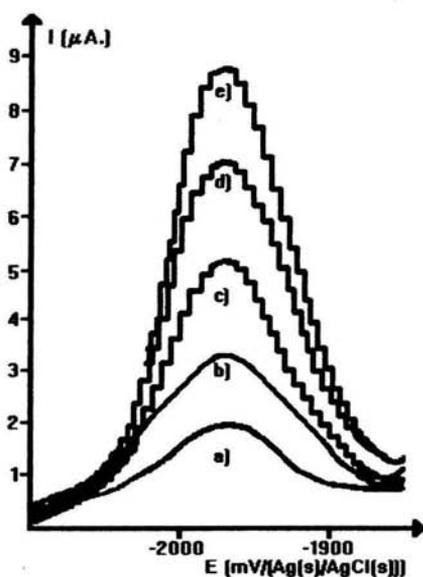


Fig. 11.8

Polarograma del proceso de flotación iónica No. 16 ($\phi = 7.00$, H_3PO_4 8.0M), 3 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 40 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 1.3422 + 2,854,004[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9993.$$

Límite de confianza al 95%:

$$4.70 \times 10^{-7}M \pm 3.51 \times 10^{-9}M$$

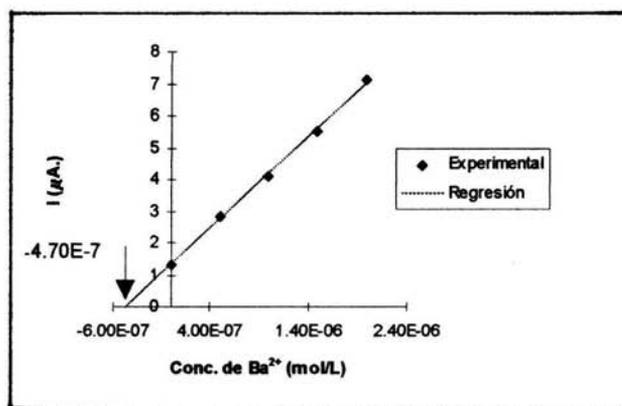
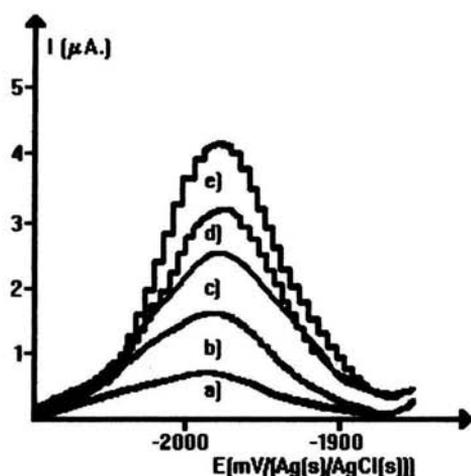


Fig. 11.9

Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 2.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 0.3722 + 1,686,670[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9981.$$

Límite de confianza al 95%:

$$2.21 \times 10^{-7}M \pm 1.14 \times 10^{-8}M$$

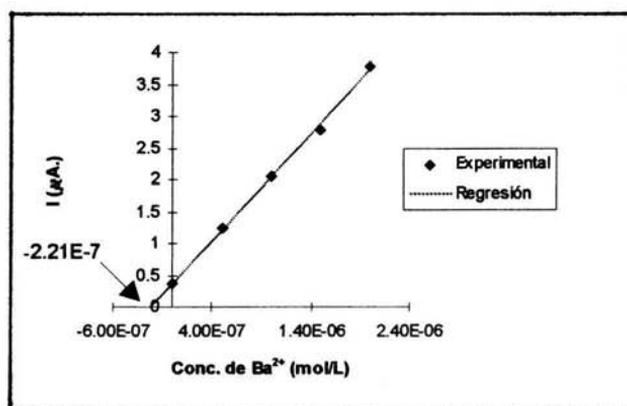
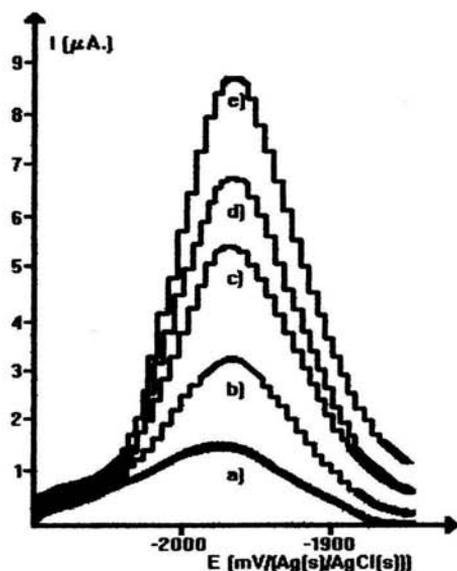


Fig. 11.10

Polarograma del proceso de precipitación No. 13 ($\phi = 4.50$, H_3PO_4 2.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 1.3822 + 2,797,825[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9989.$$

Límite de confianza al 95%:

$$4.94 \times 10^{-7}M \pm 6.38 \times 10^{-9}M$$

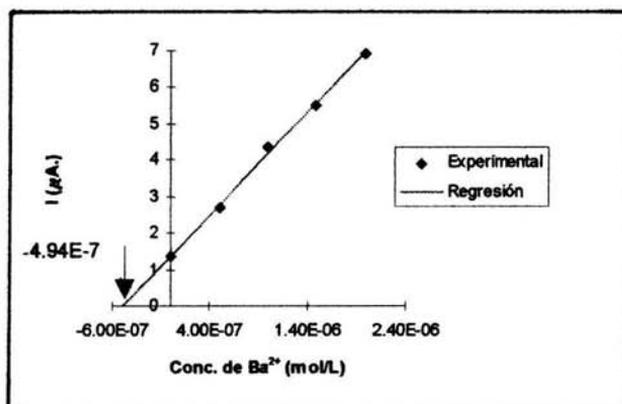
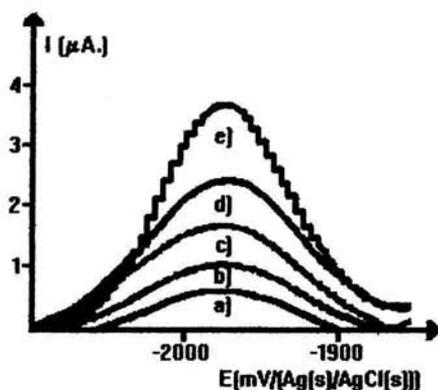


Fig. 11.11

Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 4.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Regresión lineal:

$$I = 0.3029 + 1,255,945[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9985.$$

Límite de confianza al 95%:

$$2.41 \times 10^{-7}M \pm 1.02 \times 10^{-8}M$$

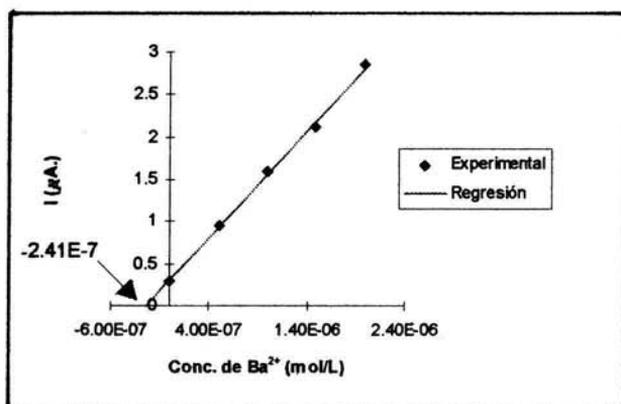
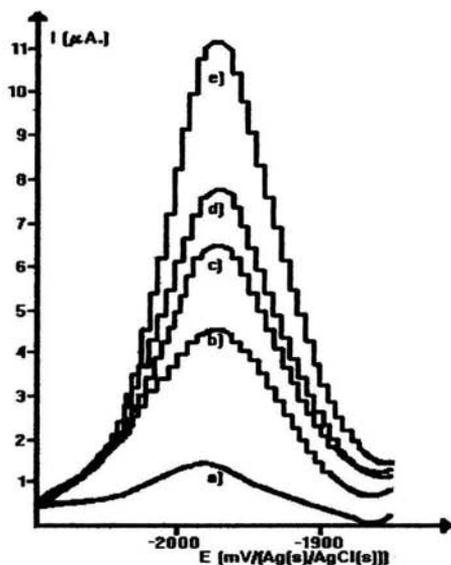


Fig. 11.12

Polarograma del proceso de precipitación No. 8 ($\phi = 2.00$, H_3PO_4 4.0M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_p = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Datos de la regresión lineal:

$$I = 1.2197 + 2,804,241[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9871.$$

Límite de confianza al 95%:

$$4.35 \times 10^{-7}M \pm 4.98 \times 10^{-8}M$$

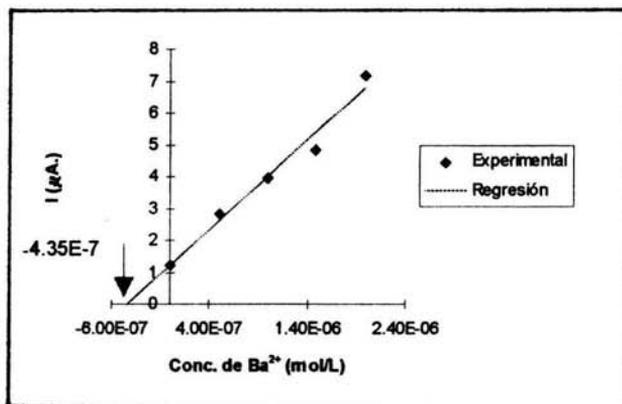
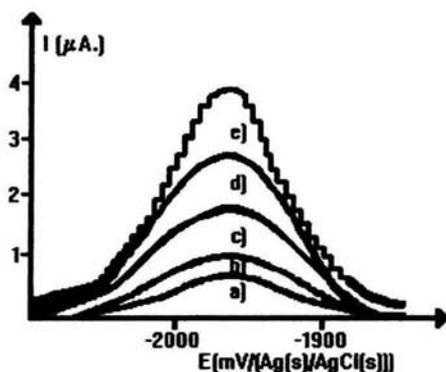


Fig. No. 11.13

Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 5.5M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,
 e) $[Ba^{2+}] = 1.99 \times 10^{-6}M$.

Datos de la regresión lineal:
 $I = 0.1325 + 1,716,566[Ba^{2+}]$,
 $r = 0.9987$.
 Límite de confianza al 95%:
 $7.72 \times 10^{-8}M \pm 8.43 \times 10^{-9}M$

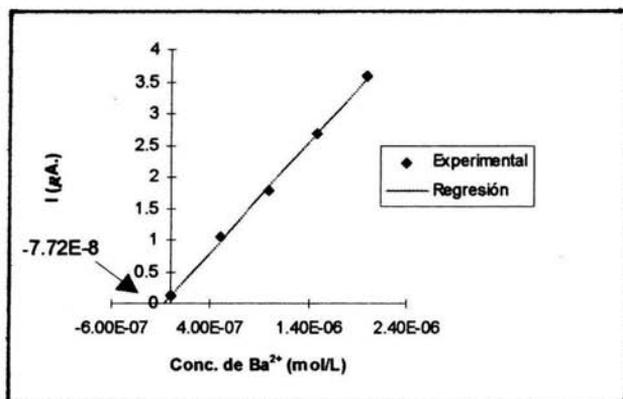
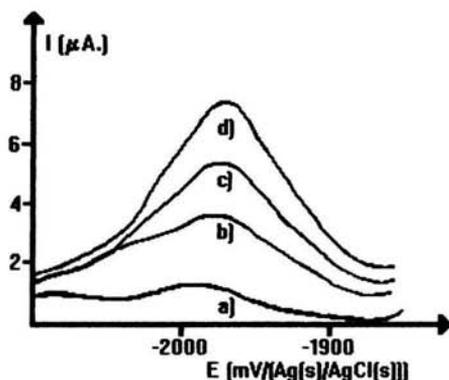


Fig. No. 11.14

Polarograma del proceso de precipitación No. 12 ($\phi = 4.00$, H_3PO_4 5.5M), 5 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 20 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,

Regresión lineal:

$$I = 0.7388 + 2,978,316[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9988.$$

Límite de confianza al 95%:
 $2.76 \times 10^{-7}M \pm 4.65 \times 10^{-9}M$

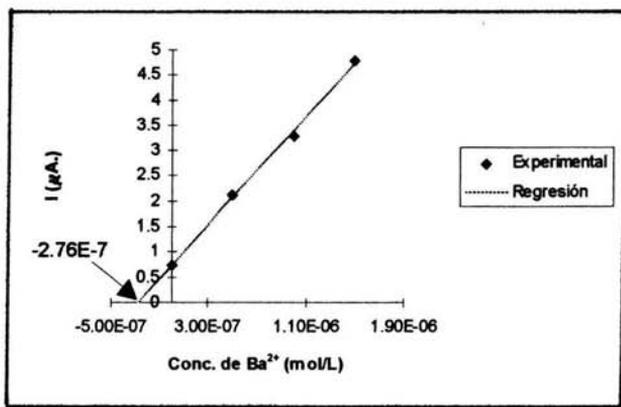
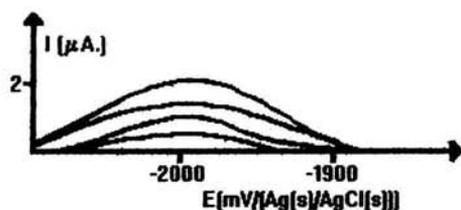


Fig. 11.15

Polarograma del proceso de precipitación No. 1 ($\phi = 0.10$, H_3PO_4 8.0M), 3 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100 V/Ag/AgCl\downarrow$, tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100 V/Ag/AgCl\downarrow$, $E_f = -1.850 V/Ag/AgCl\downarrow$, $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 40 μA .



- a) Muestra,
 b) $[Ba^{2+}] = 4.99 \times 10^{-7}M$,
 c) $[Ba^{2+}] = 9.98 \times 10^{-7}M$,
 d) $[Ba^{2+}] = 1.49 \times 10^{-6}M$,

Regresión lineal:

$$I = 0.2512 + 1,270,947[Ba^{2+}],$$

$$r = 0.9954.$$

Límite de confianza al 95%:

$$1.98 \times 10^{-7}M \pm 2.96 \times 10^{-9}M$$

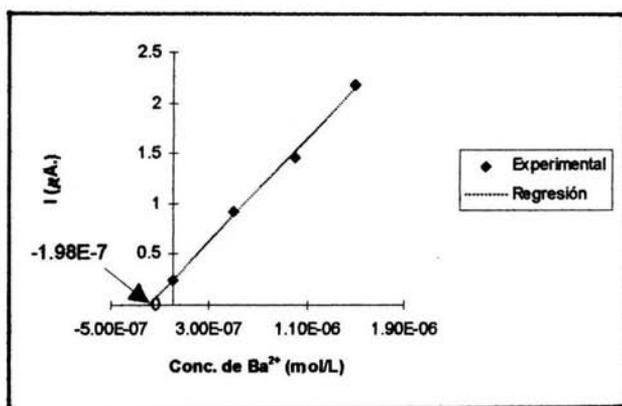


Fig. 11.16

Polarograma del proceso de precipitación No. 10 ($\phi = 3.00$, H_3PO_4 8.0M), 3 μL de disolución reconstituida y adiciones estándares de Ba^{2+} 0.001M. Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_d = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , tiempo de depósito: 15 seg, tiempo de equilibrio: 15 seg, $E_i = -2.100$ V/Ag/AgCl \downarrow , $E_f = -1.850$ V/Ag/AgCl \downarrow , $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, amplitud del pulso: 25 mV, intervalo de corriente 40 μA .

En las tablas 11.1, 11.2, 11.3 y 11.4 se muestran los resultados obtenidos de las determinaciones de Ba^{2+} no flotado, y en las tablas 11.5, 11.6, 11.7 y 11.8 se muestran los resultados obtenidos de las determinaciones de Ba^{2+} no precipitado, para cada uno de los medios de reacción estudiados.

Tabla 11.1
Cuantificación de Ba^{2+} no flotado en H_3PO_4 2.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.95×10^{-4}	9.96×10^{-4}	9.97×10^{-4}	9.96×10^{-4}	1.00×10^{-6}
0.20	9.73×10^{-4}	9.79×10^{-4}	9.76×10^{-4}	9.76×10^{-4}	3.00×10^{-6}
0.50	9.24×10^{-4}	9.18×10^{-4}	9.22×10^{-4}	9.21×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.75	9.18×10^{-4}	9.17×10^{-4}	9.19×10^{-4}	9.18×10^{-4}	1.00×10^{-6}
1.00	9.02×10^{-4}	9.02×10^{-4}	9.01×10^{-4}	9.02×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.25	8.63×10^{-4}	8.64×10^{-4}	8.63×10^{-4}	8.63×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	4.81×10^{-4}	4.76×10^{-4}	4.84×10^{-4}	4.80×10^{-4}	4.04×10^{-6}
2.00	2.18×10^{-4}	2.19×10^{-4}	2.18×10^{-4}	2.18×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.50	4.70×10^{-4}	4.66×10^{-4}	4.70×10^{-4}	4.69×10^{-4}	2.31×10^{-6}
3.00	4.87×10^{-4}	4.92×10^{-4}	4.85×10^{-4}	4.88×10^{-4}	3.60×10^{-6}
3.50	7.71×10^{-4}	7.73×10^{-4}	7.69×10^{-4}	7.71×10^{-4}	2.00×10^{-6}
4.00	8.40×10^{-4}	8.39×10^{-4}	8.46×10^{-4}	8.42×10^{-4}	3.78×10^{-6}
4.50	8.55×10^{-4}	8.54×10^{-4}	8.53×10^{-4}	8.54×10^{-4}	1.00×10^{-6}
5.00	9.58×10^{-4}	9.54×10^{-4}	9.55×10^{-4}	9.56×10^{-4}	2.08×10^{-6}
6.00	9.65×10^{-4}	9.63×10^{-4}	9.63×10^{-4}	9.64×10^{-4}	1.15×10^{-6}
7.00	9.93×10^{-4}	9.99×10^{-4}	9.97×10^{-4}	9.96×10^{-4}	3.05×10^{-6}
10.00	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	5.77×10^{-6}
15.00	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	5.77×10^{-6}

Tabla 11.2
Cuantificación de Ba²⁺ no flotado en H₃PO₄ 4.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.46×10^{-4}	9.45×10^{-4}	9.46×10^{-4}	9.46×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.20	8.69×10^{-4}	8.65×10^{-4}	8.68×10^{-4}	8.67×10^{-4}	2.08×10^{-6}
0.50	8.53×10^{-4}	8.52×10^{-4}	8.57×10^{-4}	8.54×10^{-4}	2.64×10^{-6}
0.75	8.20×10^{-4}	8.15×10^{-4}	8.19×10^{-4}	8.18×10^{-4}	2.64×10^{-6}
1.00	6.85×10^{-4}	6.84×10^{-4}	6.90×10^{-4}	6.86×10^{-4}	3.21×10^{-6}
1.25	4.02×10^{-4}	4.02×10^{-4}	4.01×10^{-4}	4.02×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	1.61×10^{-4}	1.60×10^{-4}	1.61×10^{-4}	1.61×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.00	1.49×10^{-4}	1.43×10^{-4}	1.48×10^{-4}	1.47×10^{-4}	3.21×10^{-6}
2.50	4.45×10^{-5}	4.50×10^{-5}	4.49×10^{-5}	4.48×10^{-5}	2.64×10^{-7}
3.00	1.29×10^{-4}	1.30×10^{-4}	1.28×10^{-4}	1.29×10^{-4}	1.00×10^{-6}
3.50	1.36×10^{-4}	1.34×10^{-4}	1.30×10^{-4}	1.33×10^{-4}	3.05×10^{-6}
4.00	1.94×10^{-4}	1.96×10^{-4}	1.92×10^{-4}	1.94×10^{-4}	2.00×10^{-6}
4.50	2.63×10^{-4}	2.57×10^{-4}	2.61×10^{-4}	2.60×10^{-4}	3.05×10^{-6}
5.00	3.92×10^{-4}	3.92×10^{-4}	3.93×10^{-4}	3.92×10^{-4}	5.77×10^{-7}
6.00	4.00×10^{-4}	4.07×10^{-4}	4.05×10^{-4}	4.04×10^{-4}	3.60×10^{-6}
7.00	5.39×10^{-4}	5.41×10^{-4}	5.37×10^{-4}	5.39×10^{-4}	2.00×10^{-6}
10.00	6.76×10^{-4}	6.73×10^{-4}	6.75×10^{-4}	6.75×10^{-4}	1.53×10^{-6}
15.00	7.87×10^{-4}	7.92×10^{-4}	7.88×10^{-4}	7.89×10^{-4}	2.64×10^{-6}

Tabla 11.3
 Cuantificación de Ba²⁺ no flotado en H₃PO₄ 5.5M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.87×10^{-4}	9.81×10^{-4}	9.83×10^{-4}	9.84×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.20	8.81×10^{-4}	8.77×10^{-4}	8.83×10^{-4}	8.80×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.50	8.60×10^{-4}	8.60×10^{-4}	8.61×10^{-4}	8.60×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.75	8.11×10^{-4}	8.19×10^{-4}	8.13×10^{-4}	8.14×10^{-4}	4.16×10^{-6}
1.00	5.70×10^{-4}	5.68×10^{-4}	5.71×10^{-4}	5.69×10^{-4}	1.53×10^{-6}
1.25	3.53×10^{-4}	3.55×10^{-4}	3.60×10^{-4}	3.56×10^{-4}	3.60×10^{-6}
1.50	3.41×10^{-4}	3.40×10^{-4}	3.41×10^{-4}	3.41×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.00	2.40×10^{-4}	2.35×10^{-4}	2.39×10^{-4}	2.38×10^{-4}	2.64×10^{-6}
2.50	8.11×10^{-5}	8.14×10^{-5}	8.15×10^{-5}	8.13×10^{-5}	2.08×10^{-7}
3.00	1.01×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.50	2.84×10^{-4}	2.83×10^{-4}	2.77×10^{-4}	2.81×10^{-4}	3.79×10^{-6}
4.00	2.96×10^{-4}	2.97×10^{-4}	2.96×10^{-4}	2.96×10^{-4}	5.77×10^{-7}
4.50	3.05×10^{-4}	3.10×10^{-4}	3.11×10^{-4}	3.09×10^{-4}	3.21×10^{-6}
5.00	3.22×10^{-4}	3.20×10^{-4}	3.21×10^{-4}	3.21×10^{-4}	1.00×10^{-6}
6.00	3.75×10^{-4}	3.71×10^{-4}	3.70×10^{-4}	3.72×10^{-4}	2.64×10^{-6}
7.00	6.96×10^{-4}	6.95×10^{-4}	7.01×10^{-4}	6.97×10^{-4}	3.21×10^{-6}
10.00	8.50×10^{-4}	8.54×10^{-4}	8.53×10^{-4}	8.52×10^{-4}	2.08×10^{-6}
15.00	8.96×10^{-4}	8.96×10^{-4}	8.95×10^{-4}	8.96×10^{-4}	5.77×10^{-7}

Tabla 11.4
 Cuantificación de Ba²⁺ no flotado en H₃PO₄ 8.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.96×10^{-4}	1.00×10^{-3}	9.95×10^{-4}	9.97×10^{-4}	2.64×10^{-6}
0.20	9.77×10^{-4}	9.78×10^{-4}	9.78×10^{-4}	9.78×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.50	6.55×10^{-4}	6.51×10^{-4}	6.53×10^{-4}	6.53×10^{-4}	2.00×10^{-6}
0.75	5.54×10^{-4}	5.53×10^{-4}	5.54×10^{-4}	5.54×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.00	5.08×10^{-4}	5.05×10^{-4}	5.09×10^{-4}	5.07×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.25	4.58×10^{-4}	4.50×10^{-4}	4.56×10^{-4}	4.55×10^{-4}	4.16×10^{-6}
1.50	2.57×10^{-4}	2.63×10^{-4}	2.64×10^{-4}	2.61×10^{-4}	3.78×10^{-6}
2.00	2.21×10^{-4}	2.20×10^{-4}	2.21×10^{-4}	2.21×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.50	3.71×10^{-5}	3.70×10^{-5}	3.72×10^{-5}	3.71×10^{-5}	1.00×10^{-7}
3.00	1.45×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.49×10^{-4}	1.48×10^{-4}	2.64×10^{-6}
3.50	1.77×10^{-4}	1.81×10^{-4}	1.79×10^{-4}	1.79×10^{-4}	2.00×10^{-6}
4.00	2.65×10^{-4}	2.69×10^{-4}	2.70×10^{-4}	2.68×10^{-4}	2.64×10^{-6}
4.50	3.91×10^{-4}	3.87×10^{-4}	3.93×10^{-4}	3.90×10^{-4}	3.05×10^{-6}
5.00	4.65×10^{-4}	4.63×10^{-4}	4.63×10^{-4}	4.64×10^{-4}	1.15×10^{-6}
6.00	6.13×10^{-4}	6.19×10^{-4}	6.11×10^{-4}	6.14×10^{-4}	4.16×10^{-6}
7.00	8.01×10^{-4}	7.99×10^{-4}	8.00×10^{-4}	8.00×10^{-4}	1.00×10^{-6}
10.00	9.88×10^{-4}	9.86×10^{-4}	9.82×10^{-4}	9.85×10^{-4}	3.05×10^{-6}
15.00	9.99×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	5.77×10^{-7}

Tabla 11.5
 Cuantificación de Ba²⁺ no precipitado en H₃PO₄ 2.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.47×10^{-4}	9.51×10^{-4}	9.53×10^{-4}	9.50×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.20	9.29×10^{-4}	9.25×10^{-4}	9.26×10^{-4}	9.27×10^{-4}	2.08×10^{-6}
0.50	8.40×10^{-4}	8.41×10^{-4}	8.39×10^{-4}	8.40×10^{-4}	1.00×10^{-6}
0.75	8.32×10^{-4}	8.25×10^{-4}	8.31×10^{-4}	8.29×10^{-4}	3.78×10^{-6}
1.00	7.98×10^{-4}	8.03×10^{-4}	8.01×10^{-4}	8.00×10^{-4}	2.52×10^{-6}
1.25	7.93×10^{-4}	7.94×10^{-4}	7.93×10^{-4}	7.93×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	7.21×10^{-4}	7.15×10^{-4}	7.25×10^{-4}	7.20×10^{-4}	5.03×10^{-6}
2.00	6.76×10^{-4}	6.80×10^{-4}	6.78×10^{-4}	6.78×10^{-4}	2.00×10^{-6}
2.50	6.58×10^{-4}	6.55×10^{-4}	6.63×10^{-4}	6.59×10^{-4}	4.04×10^{-6}
3.00	5.55×10^{-4}	5.59×10^{-4}	5.58×10^{-4}	5.57×10^{-4}	2.08×10^{-6}
3.50	5.33×10^{-4}	5.30×10^{-4}	5.29×10^{-4}	5.31×10^{-4}	2.08×10^{-6}
4.00	5.24×10^{-4}	5.23×10^{-4}	5.17×10^{-4}	5.21×10^{-4}	3.78×10^{-6}
4.50	4.40×10^{-4}	4.40×10^{-4}	4.41×10^{-4}	4.40×10^{-4}	5.77×10^{-7}
5.00	3.59×10^{-4}	3.56×10^{-4}	3.59×10^{-4}	3.58×10^{-4}	1.73×10^{-6}

Tabla 11.6
 Cuantificación de Ba²⁺ no precipitado en H₃PO₄ 4.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.96×10^{-4}	9.96×10^{-4}	9.97×10^{-4}	9.96×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.20	8.64×10^{-4}	8.72×10^{-4}	8.72×10^{-4}	8.69×10^{-4}	4.62×10^{-6}
0.50	7.68×10^{-4}	7.70×10^{-4}	7.66×10^{-4}	7.68×10^{-4}	2.00×10^{-6}
0.75	6.84×10^{-4}	6.83×10^{-4}	6.85×10^{-4}	6.84×10^{-4}	1.00×10^{-6}
1.00	6.32×10^{-4}	6.24×10^{-4}	6.28×10^{-4}	6.28×10^{-4}	4.00×10^{-6}
1.25	5.43×10^{-4}	5.39×10^{-4}	5.45×10^{-4}	5.42×10^{-4}	3.05×10^{-6}
1.50	5.15×10^{-4}	5.10×10^{-4}	5.15×10^{-4}	5.13×10^{-4}	2.89×10^{-6}
2.00	4.83×10^{-4}	4.85×10^{-4}	4.84×10^{-4}	4.84×10^{-4}	1.00×10^{-6}
2.50	4.38×10^{-4}	4.31×10^{-4}	4.40×10^{-4}	4.36×10^{-4}	4.72×10^{-6}
3.00	4.05×10^{-4}	3.98×10^{-4}	4.06×10^{-4}	4.03×10^{-4}	4.36×10^{-6}
3.50	3.84×10^{-4}	3.85×10^{-4}	3.85×10^{-4}	3.84×10^{-4}	5.77×10^{-7}
4.00	3.31×10^{-4}	3.32×10^{-4}	3.28×10^{-4}	3.30×10^{-4}	2.08×10^{-6}
4.50	2.83×10^{-4}	2.76×10^{-4}	2.78×10^{-4}	2.79×10^{-4}	3.60×10^{-6}
5.00	1.58×10^{-4}	1.58×10^{-4}	1.59×10^{-4}	1.58×10^{-4}	5.77×10^{-7}

Tabla 11.7
 Cuantificación de Ba²⁺ no precipitado en H₃PO₄ 5.5M

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	8.71×10^{-4}	8.70×10^{-4}	8.69×10^{-4}	8.70×10^{-4}	1.00×10^{-6}
0.20	8.17×10^{-4}	8.20×10^{-4}	8.18×10^{-4}	8.18×10^{-4}	1.53×10^{-6}
0.50	8.04×10^{-4}	8.03×10^{-4}	8.03×10^{-4}	8.03×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.75	7.32×10^{-4}	7.28×10^{-4}	7.31×10^{-4}	7.30×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.00	7.26×10^{-4}	7.20×10^{-4}	7.25×10^{-4}	7.23×10^{-4}	2.89×10^{-6}
1.25	6.76×10^{-4}	6.80×10^{-4}	6.82×10^{-4}	6.79×10^{-4}	3.05×10^{-6}
1.50	5.89×10^{-4}	5.88×10^{-4}	5.83×10^{-4}	5.87×10^{-4}	3.21×10^{-6}
2.00	5.47×10^{-4}	5.55×10^{-4}	5.54×10^{-4}	5.52×10^{-4}	4.36×10^{-6}
2.50	4.91×10^{-4}	4.85×10^{-4}	4.86×10^{-4}	4.87×10^{-4}	3.21×10^{-6}
3.00	2.81×10^{-4}	2.85×10^{-4}	2.86×10^{-4}	2.84×10^{-4}	2.64×10^{-6}
3.50	2.43×10^{-4}	2.45×10^{-4}	2.37×10^{-4}	2.42×10^{-4}	4.16×10^{-6}
4.00	1.54×10^{-4}	1.55×10^{-4}	1.56×10^{-4}	1.55×10^{-4}	1.00×10^{-6}
4.50	1.39×10^{-4}	1.46×10^{-4}	1.44×10^{-4}	1.43×10^{-4}	3.60×10^{-6}
5.00	1.30×10^{-4}	1.22×10^{-4}	1.29×10^{-4}	1.27×10^{-4}	4.36×10^{-6}
6.00	9.48×10^{-5}	9.50×10^{-5}	9.46×10^{-5}	9.48×10^{-5}	2.00×10^{-5}

Tabla 11.8
 Cuantificación de Ba²⁺ no precipitado en H₃PO₄ 8.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.16×10^{-4}	9.15×10^{-4}	9.20×10^{-4}	9.17×10^{-4}	2.64×10^{-6}
0.20	8.86×10^{-4}	8.90×10^{-4}	8.88×10^{-4}	8.88×10^{-4}	2.00×10^{-6}
0.50	8.56×10^{-4}	8.55×10^{-4}	8.58×10^{-4}	8.56×10^{-4}	1.53×10^{-6}
0.75	8.23×10^{-4}	8.22×10^{-4}	8.24×10^{-4}	8.23×10^{-4}	1.00×10^{-6}
1.00	8.02×10^{-4}	7.93×10^{-4}	7.99×10^{-4}	7.98×10^{-4}	4.58×10^{-6}
1.25	7.11×10^{-4}	7.10×10^{-4}	7.11×10^{-4}	7.11×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	4.90×10^{-4}	4.89×10^{-4}	4.82×10^{-4}	4.87×10^{-4}	4.36×10^{-6}
2.00	4.58×10^{-4}	4.54×10^{-4}	4.59×10^{-4}	4.57×10^{-4}	2.64×10^{-6}
2.50	4.17×10^{-4}	4.12×10^{-4}	4.10×10^{-4}	4.13×10^{-4}	3.60×10^{-6}
3.00	3.97×10^{-4}	3.95×10^{-4}	3.99×10^{-4}	3.97×10^{-4}	2.00×10^{-6}
3.50	2.93×10^{-4}	2.88×10^{-4}	2.92×10^{-4}	2.91×10^{-4}	2.64×10^{-6}
4.00	2.74×10^{-4}	2.75×10^{-4}	2.68×10^{-4}	2.72×10^{-4}	3.78×10^{-6}
4.50	2.38×10^{-4}	2.36×10^{-4}	2.37×10^{-4}	2.37×10^{-4}	1.00×10^{-6}
5.00	1.01×10^{-4}	9.99×10^{-5}	1.02×10^{-4}	9.56×10^{-5}	1.05×10^{-6}
6.00	9.07×10^{-5}	9.08×10^{-5}	9.08×10^{-5}	9.08×10^{-5}	5.77×10^{-8}

11.2 DETERMINACIÓN DE Cd²⁺ EN H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 Y 8.0M POR POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS.

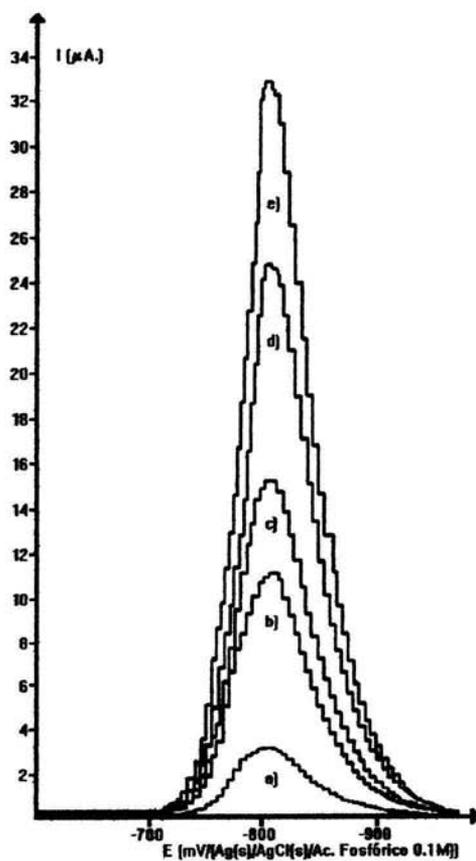
11.2.1 CURVAS DE CALIBRACIÓN.

Las figuras 11.19, 11.20, 11.21 y 11.22 muestran los polarogramas obtenidos así como las gráficas de las curvas de calibración.

11.2.2 CUANTIFICACIÓN DE Cd²⁺ EN H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 Y 8.0M.

Las figuras 11.23, 11.24, 11.25 y 11.26 muestran algunos de los polarogramas obtenidos de la determinación de Cd²⁺ no flotado en H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 y 8.M y las figuras 11.27, 11.28, 11.29 y 11.30 muestran algunos de los polarogramas obtenidos de la determinación de Cd²⁺ no precipitado en H₃PO₄ 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M.

El Cd²⁺ no flotado y no precipitado de cada una de las disoluciones se cuantificó midiendo la altura de los picos, ya que ésta es proporcional a la concentración de Cd²⁺ y con las ecuaciones que se obtuvieron para cada uno de los medios ácidos concentrados.



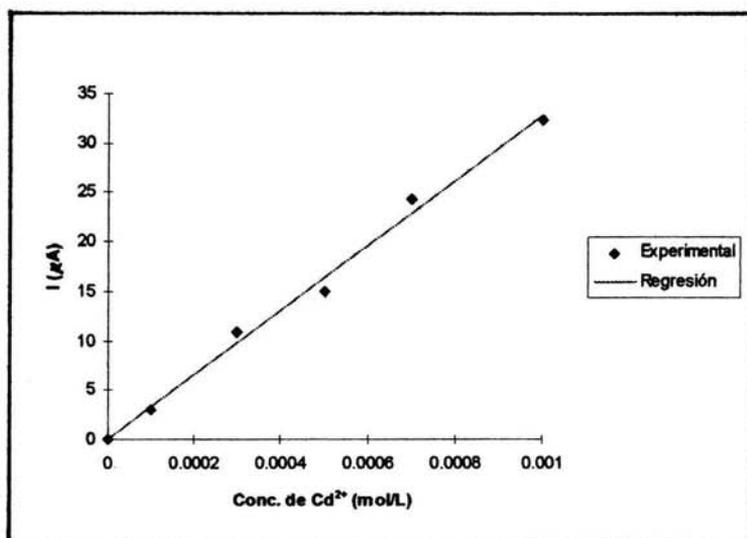
a) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-4}M$,

b) $[Cd^{2+}] = 3 \times 10^{-4}M$,

c) $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}M$,

d) $[Cd^{2+}] = 7 \times 10^{-4}M$,

e) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-3}M$.



Regresión lineal:

$$I = 0.0374 + 32,690.6540[\text{Cd}^{2+}]$$

$$r = 0.9967$$

Límite de detección:

$$1.04 \times 10^{-4} \text{M}$$

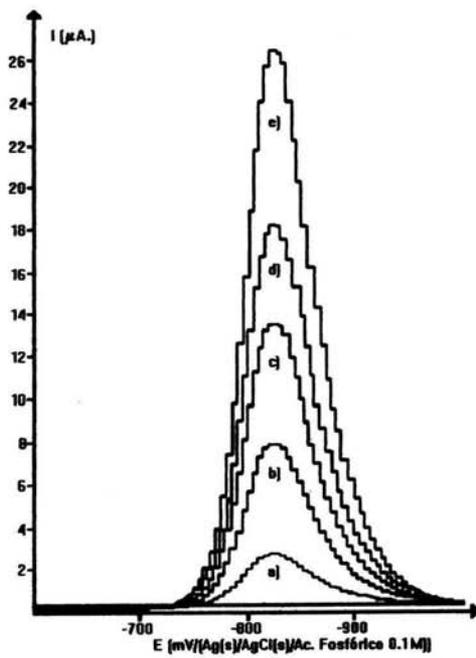
Límite de confianza de la ordenada al origen al 95%:

$$0.0374 \pm 2.0256$$

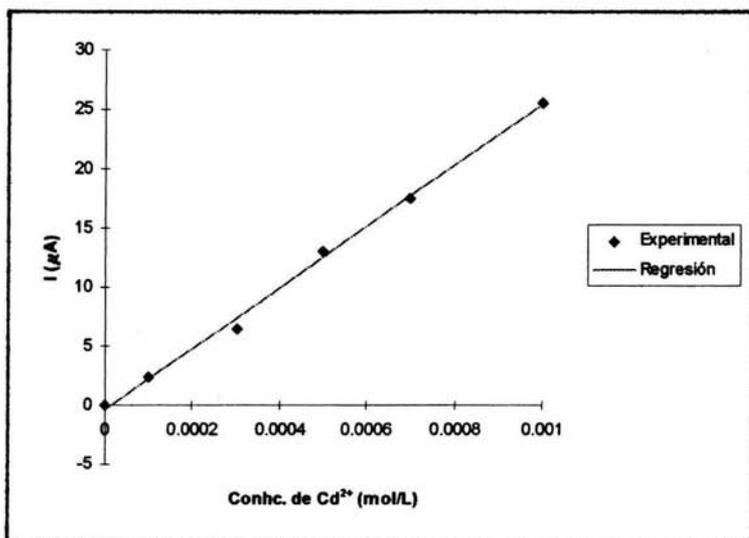
Fig. 11.19

Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd^{2+} en H_3PO_4 2.0M.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M, $V_D = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 μA .



- a) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-4}M$,
- b) $[Cd^{2+}] = 3 \times 10^{-4}M$,
- c) $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}M$,
- d) $[Cd^{2+}] = 7 \times 10^{-4}M$,
- e) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-3}M$.



Regresión lineal:

$$I = -0.3447 + 25,776.1680[\text{Cd}^{2+}]$$

$$r = 0.9987$$

Límite de detección:

$$6.37 \times 10^{-5}\text{M}$$

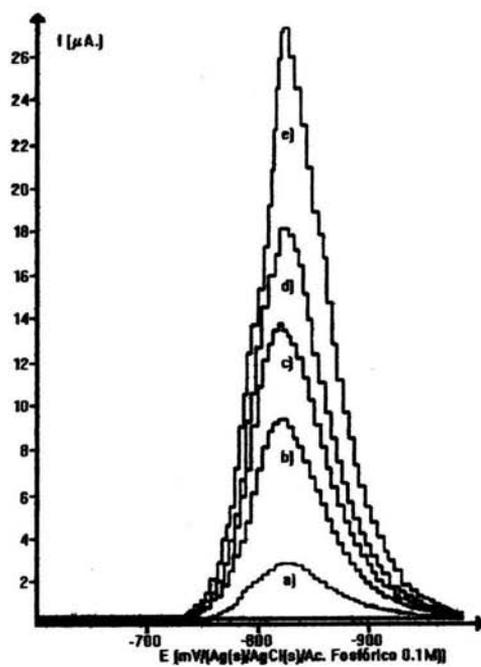
Límite de confianza de la ordenada al origen al 95%:

$$-0.3447 \pm 0.9976$$

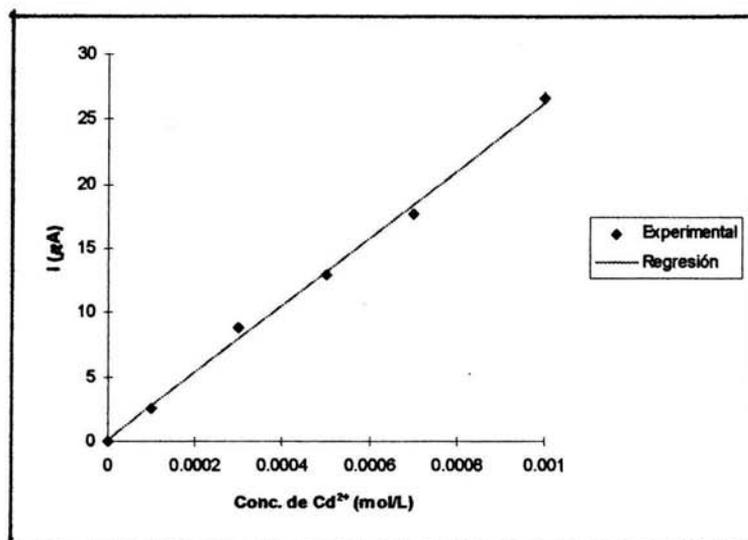
Fig. 11.20

Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd²⁺ en H₃PO₄ 4.0M.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, E_i = -0.600 V/Ag/AgCl/H₃PO₄ 0.1M, E_f = -1.000 V/Ag/AgCl/H₃PO₄ 0.1M, V_b = 5 mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 µA.



- a) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-4}M$,
- b) $[Cd^{2+}] = 3 \times 10^{-4}M$,
- c) $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}M$,
- d) $[Cd^{2+}] = 7 \times 10^{-4}M$,
- e) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-3}M$.



Regresión lineal:

$$I = 0.1430 + 26,092.9910[\text{Cd}^{2+}]$$

$$r = 0.9985$$

Límite de detección:

$$6.98 \times 10^{-5}\text{M}$$

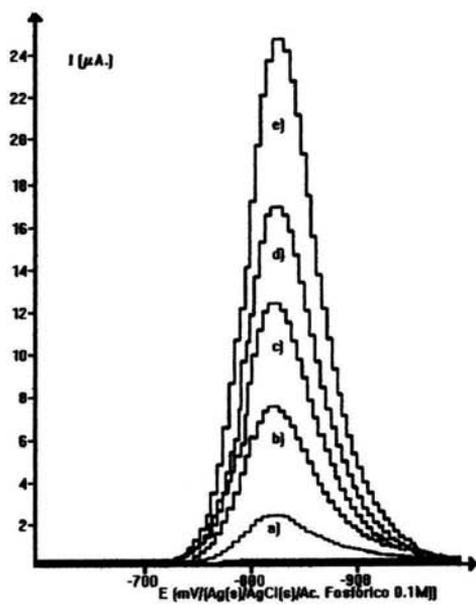
Límite de confianza de la ordenada al origen al 95%:

$$0.1430 \pm 1.1060$$

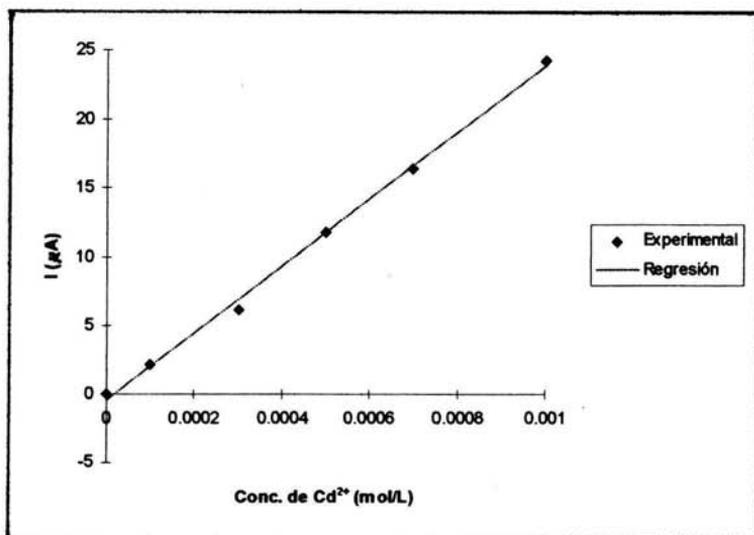
Fig. 11.21

Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd²⁺ en H₃PO₄ 5.5M.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, E_i = -0.600 V/Ag/AgCl/H₃PO₄ 0.1M, E_f = -1.000 V/Ag/AgCl/H₃PO₄ 0.1M, V_D = 5 mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 µA.



- a) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-4}M$,
- b) $[Cd^{2+}] = 3 \times 10^{-4}M$,
- c) $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}M$,
- d) $[Cd^{2+}] = 7 \times 10^{-4}M$,
- e) $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-3}M$.



Regresión lineal:

$$I = -0.4244 + 24,294.8600[\text{Cd}^{2+}]$$

$$r = 0.9988$$

Límite de detección:

$$6.08 \times 10^{-5}\text{M}$$

Límite de confianza de la ordenada al origen al 95%:

$$-0.4244 \pm 0.8973$$

Fig. No. 11.22

Polarogramas para el trazo de la curva de calibración de Cd²⁺ en H₃PO₄ 8.0M.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, E_i = -0.600 V/Ag/AgCl↓/H₃PO₄ 0.1M, E_f = -1.000 V/Ag/AgCl↓/H₃PO₄ 0.1M, V_b = 5 mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 μA.

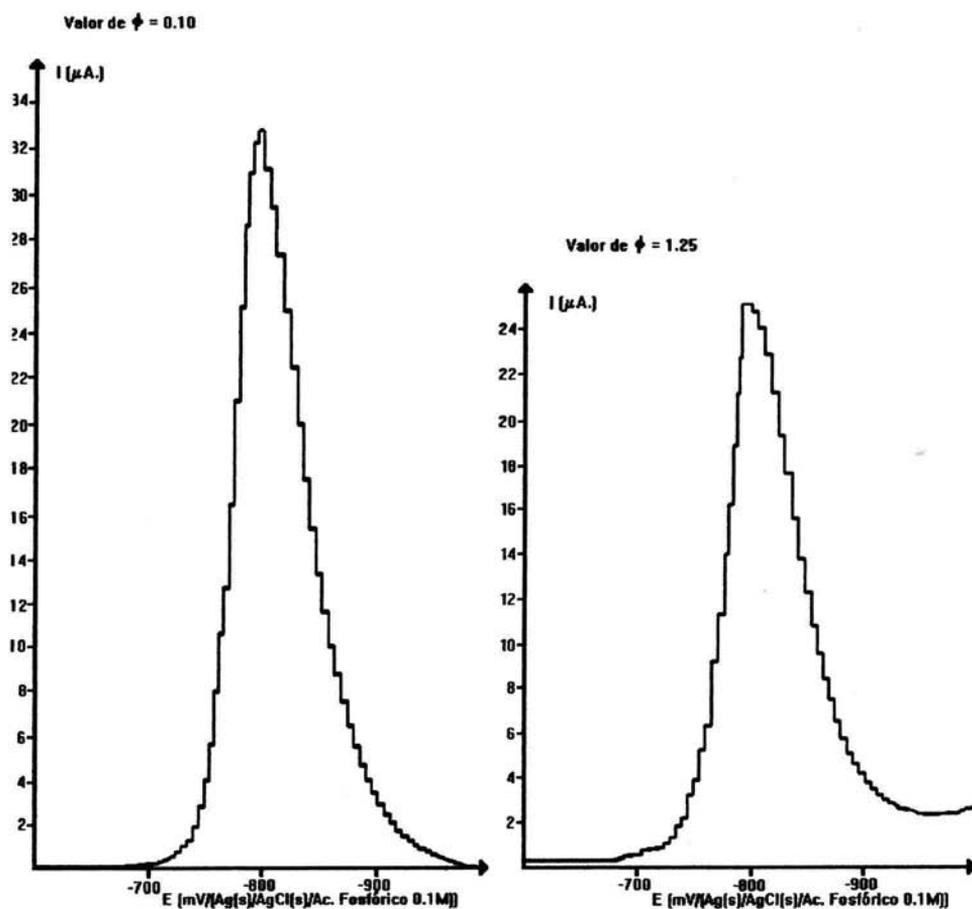


Fig. 11.23

Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 1 y No. 6 ($\phi = 0.10$ y 1.25 , H_3PO_4 2.0M) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl/H₃PO₄ 0.1M, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl/H₃PO₄ 0.1M, $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 μ A.

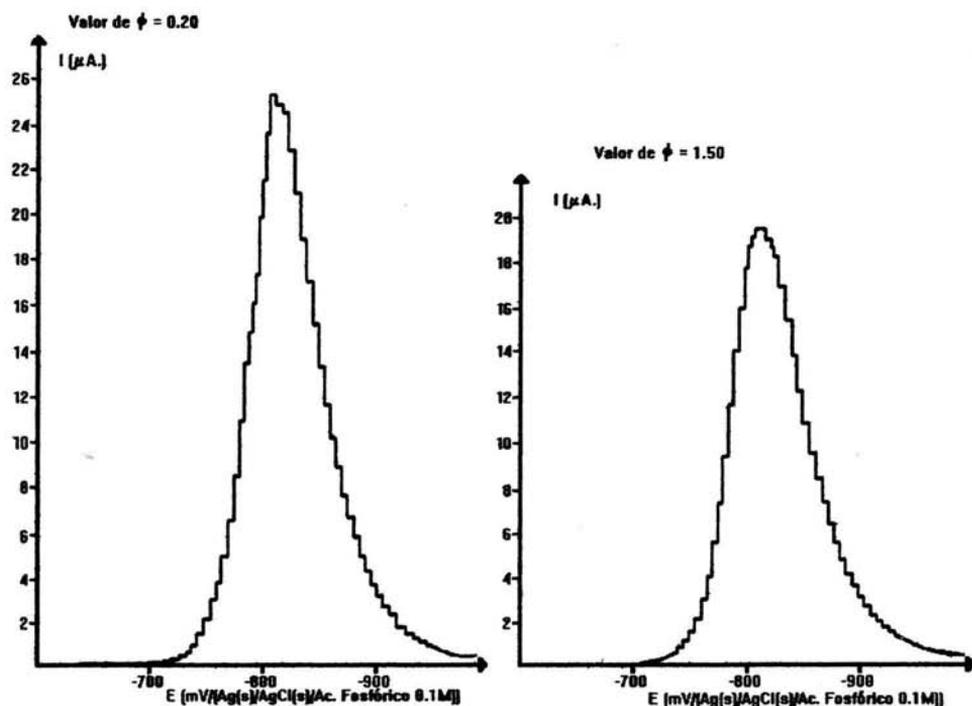


Fig. 11.24

Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 2 y No. 7 ($\phi = 0.20$ y 1.50 , H_3PO_4 4.0M) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M, $V_D = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente $50 \mu A$.

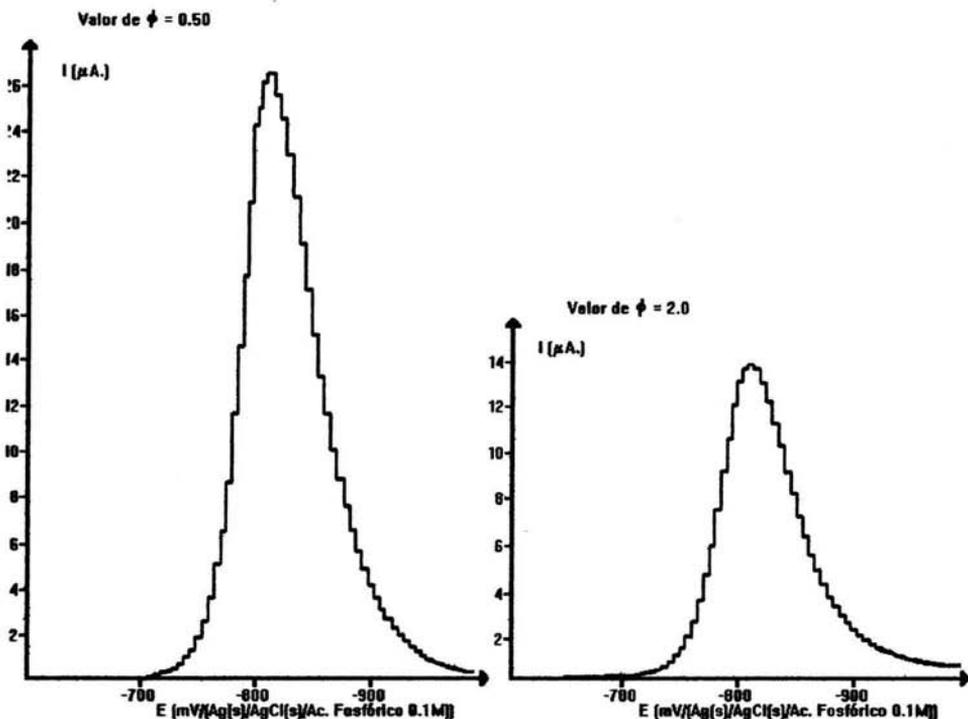


Fig. 11.25

Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 3 y No. 8 ($\phi = 0.50$ y 2.00 , H_3PO_4 $5.5M$) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl/H₃PO₄ $0.1M$, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl/H₃PO₄ $0.1M$, $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente $50 \mu A.$

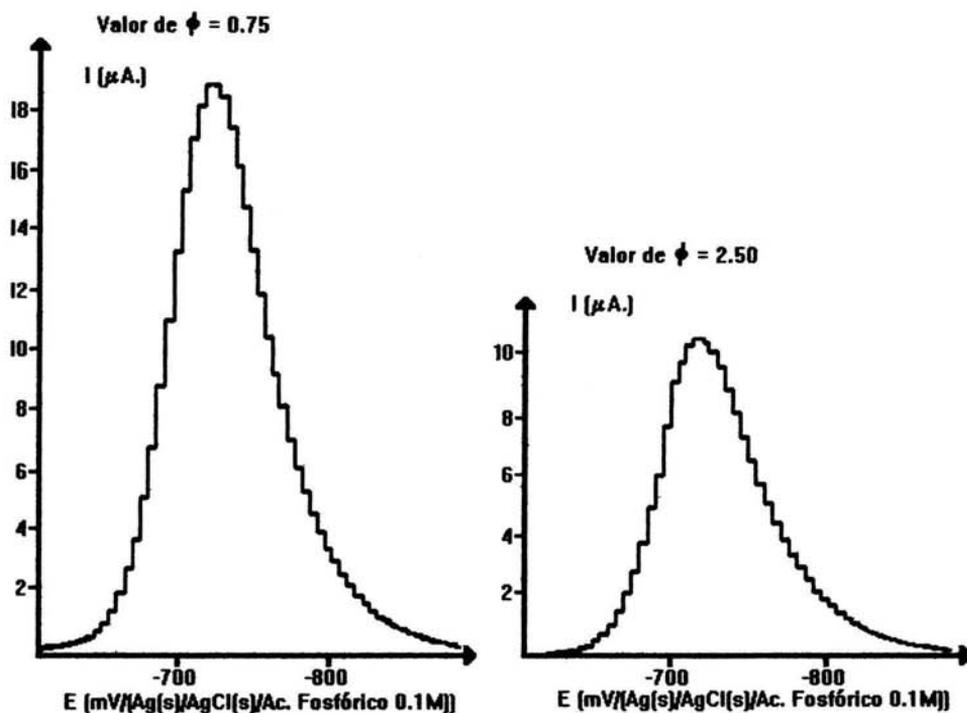


Fig. 11.26

Polarogramas de los procesos de flotación iónica No. 4 y No. 9 ($\phi = 0.75$ y 2.50 , H_3PO_4 8.0M) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl/ H_3PO_4 0.1M, $V_d = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente $50 \mu A$.

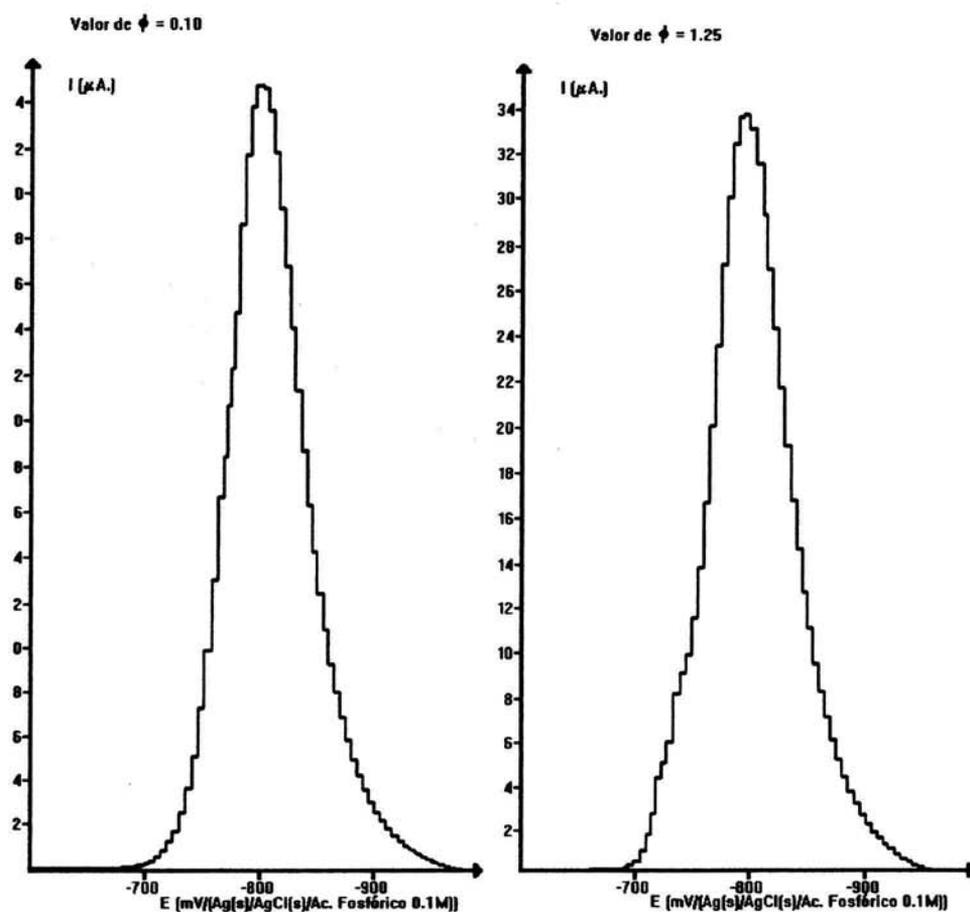


Fig. 11.27

Polarogramas de los procesos de precipitación No. 1 y No. 6 ($\phi = 0.10$ y 1.25 , H_3PO_4 2.0M) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl↓/ H_3PO_4 0.1M, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl↓/ H_3PO_4 0.1M, $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 μA .

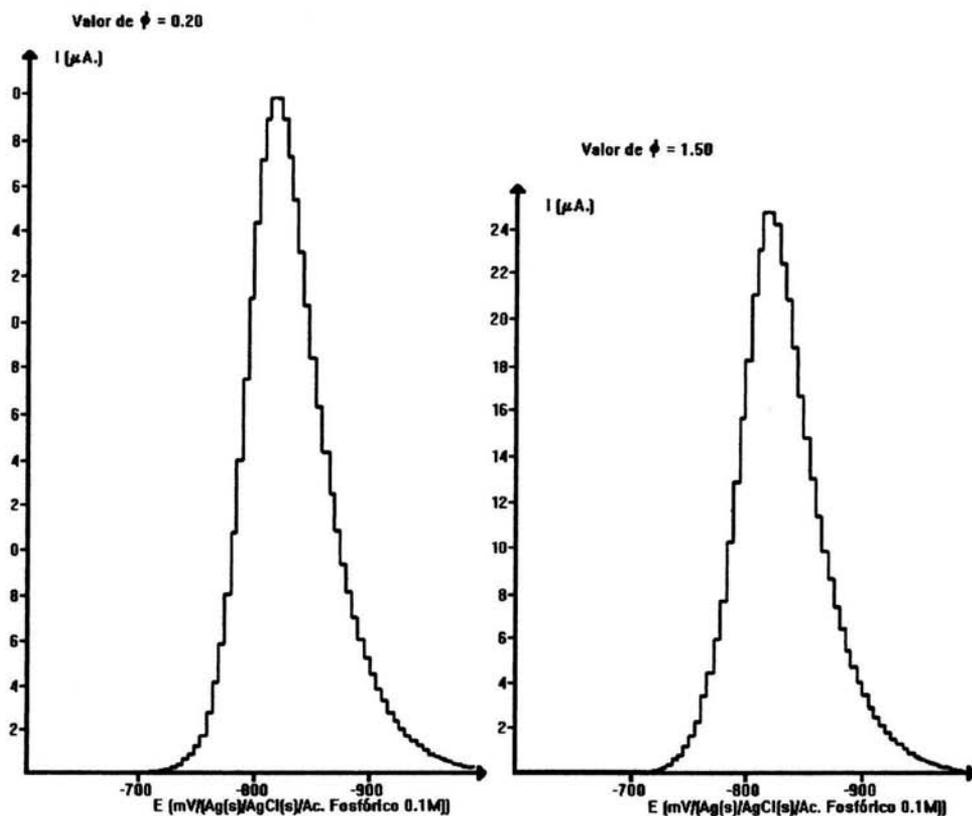


Fig. 11.28

Polarogramas de los procesos de precipitación No. 2 y No. 7 ($\phi = 0.20$ y 1.50 , H_3PO_4 4.0M) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl \downarrow /H $_3$ PO $_4$ 0.1M, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl \downarrow /H $_3$ PO $_4$ 0.1M, $V_D = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 μA .

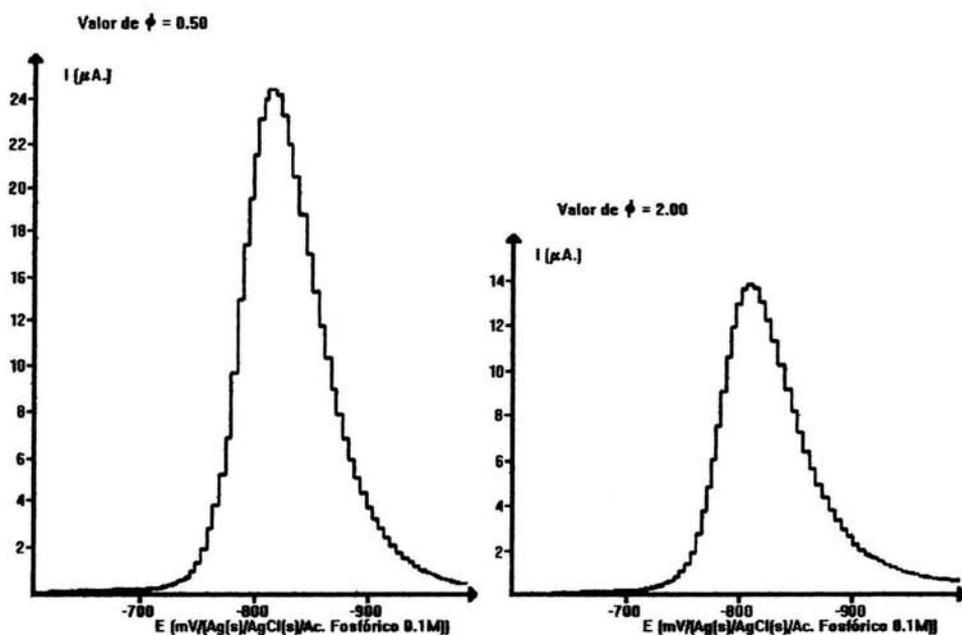


Fig. 11.29

Polarogramas de los procesos de precipitación No. 3 y No. 8 ($\phi = 0.50$ y 2.00 , H_3PO_4 5.5M) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ V/Ag/AgCl↓/ H_3PO_4 0.1M, $E_f = -1.000$ V/Ag/AgCl↓/ H_3PO_4 0.1M, $V_b = 5$ mV/seg, tiempo de goteo: 1 seg, intensidad de pulso: 25 mV, intervalo de corriente 50 μ A.

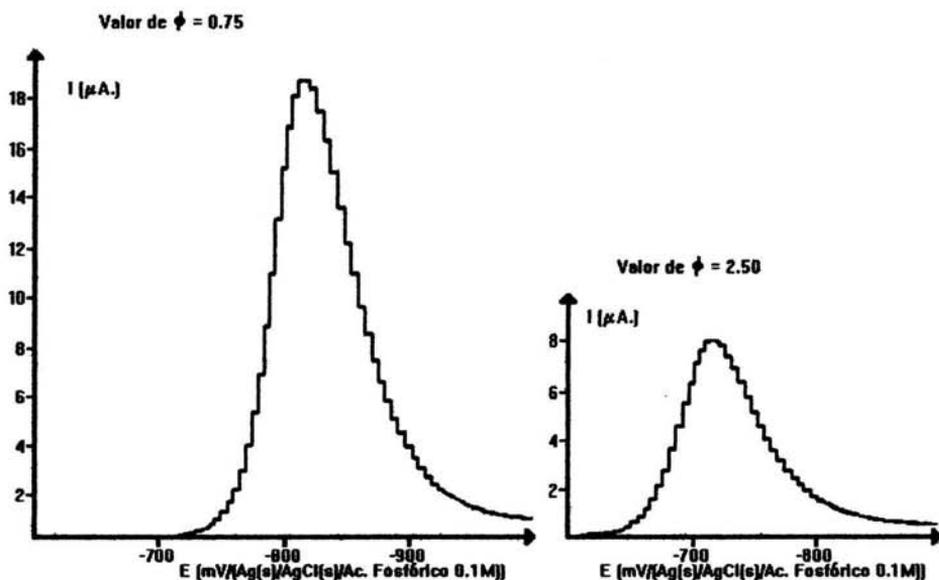


Fig. 11.30

Polarogramas de los procesos de precipitación No. 4 y No. 9 ($\phi = 0.75$ y 2.50 , H_3PO_4 $8.0M$) 10 mL de disolución reconstituida.

Condiciones de trabajo: modo: HMDE, tamaño de gota: mediano, $E_i = -0.600$ $V/Ag/AgCl \downarrow /H_3PO_4$ $0.1M$, $E_f = -1.000$ $V/Ag/AgCl \downarrow /H_3PO_4$ $0.1M$, $V_b = 5$ mV/seg , tiempo de goteo: 1 seg , intensidad de pulso: 25 mV , intervalo de corriente 50 μA .

En las tablas 11.9, 11.10, 11.11 y 11.12 se muestran los resultados obtenidos de las determinaciones de Cd^{2+} no flotado, y en las tablas 11.13, 11.14, 11.15 y 11.16 se muestran los resultados obtenidos de las determinaciones de Cd^{2+} no precipitado, para cada uno de los medios ácidos estudiados.

Tabla 11.9
Cuantificación de Cd^{2+} no flotado en H_3PO_4 2.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.55×10^{-4}	9.54×10^{-4}	9.54×10^{-4}	9.54×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.20	8.73×10^{-4}	8.71×10^{-4}	8.72×10^{-4}	9.72×10^{-4}	1.00×10^{-6}
0.50	8.29×10^{-4}	8.27×10^{-4}	8.32×10^{-4}	8.29×10^{-4}	2.52×10^{-6}
0.75	8.25×10^{-4}	8.21×10^{-4}	8.22×10^{-4}	8.23×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.00	8.11×10^{-4}	8.12×10^{-4}	8.11×10^{-4}	8.11×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.25	7.32×10^{-4}	7.30×10^{-4}	7.31×10^{-4}	7.31×10^{-4}	1.00×10^{-6}
1.50	6.30×10^{-4}	6.31×10^{-4}	6.31×10^{-4}	6.31×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.00	6.16×10^{-4}	6.17×10^{-4}	6.15×10^{-4}	6.16×10^{-4}	1.00×10^{-6}
2.50	5.29×10^{-4}	5.30×10^{-4}	5.32×10^{-4}	5.30×10^{-4}	1.53×10^{-6}
3.00	4.57×10^{-4}	4.56×10^{-4}	4.57×10^{-4}	4.57×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.50	4.31×10^{-4}	4.33×10^{-4}	4.36×10^{-4}	4.33×10^{-4}	2.52×10^{-6}
4.00	2.89×10^{-4}	2.89×10^{-4}	2.88×10^{-4}	2.89×10^{-4}	5.77×10^{-7}
4.50	2.71×10^{-4}	2.69×10^{-4}	2.72×10^{-4}	2.71×10^{-4}	1.53×10^{-6}
5.00	1.49×10^{-4}	1.48×10^{-4}	1.49×10^{-4}	1.49×10^{-4}	5.77×10^{-7}

Tabla 11.10
 Cuantificación de Cd²⁺ no flotado en H₃PO₄ 4.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.99×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-6}
0.20	9.69×10^{-4}	9.68×10^{-4}	9.69×10^{-4}	9.69×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.50	8.82×10^{-4}	8.86×10^{-4}	8.88×10^{-4}	8.85×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.75	8.44×10^{-4}	8.47×10^{-4}	8.46×10^{-4}	8.46×10^{-4}	1.53×10^{-6}
1.00	8.02×10^{-4}	8.06×10^{-4}	8.03×10^{-4}	8.04×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.25	7.55×10^{-4}	7.54×10^{-4}	7.54×10^{-4}	7.54×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	7.30×10^{-4}	7.31×10^{-4}	7.31×10^{-4}	7.31×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.00	7.04×10^{-4}	6.98×10^{-4}	7.02×10^{-4}	7.01×10^{-4}	3.05×10^{-6}
2.50	5.40×10^{-4}	5.39×10^{-4}	5.40×10^{-4}	5.40×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.00	4.48×10^{-4}	4.46×10^{-4}	4.49×10^{-4}	4.48×10^{-4}	1.53×10^{-6}
3.50	2.26×10^{-4}	2.26×10^{-4}	2.27×10^{-4}	2.26×10^{-4}	5.77×10^{-7}
4.00	2.11×10^{-4}	2.13×10^{-4}	2.15×10^{-4}	2.13×10^{-4}	2.00×10^{-6}
4.50	1.28×10^{-4}	1.22×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.25×10^{-4}	3.05×10^{-6}
5.00	1.05×10^{-4}	1.01×10^{-4}	1.02×10^{-4}	1.03×10^{-4}	2.08×10^{-6}

Tabla 11.11
 Cuantificación de Cd^{2+} no flotado en H_3PO_4 5.5M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	5.77×10^{-6}
0.20	9.98×10^{-4}	9.99×10^{-4}	9.98×10^{-4}	9.98×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.50	9.53×10^{-4}	9.53×10^{-4}	9.54×10^{-4}	9.53×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.75	8.69×10^{-4}	8.68×10^{-4}	8.70×10^{-4}	8.69×10^{-4}	1.00×10^{-6}
1.00	8.24×10^{-4}	8.24×10^{-4}	8.23×10^{-4}	8.24×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.25	7.48×10^{-4}	7.49×10^{-4}	7.48×10^{-4}	7.48×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	6.42×10^{-4}	6.36×10^{-4}	6.44×10^{-4}	6.41×10^{-4}	4.16×10^{-6}
2.00	5.12×10^{-4}	5.13×10^{-4}	5.12×10^{-4}	5.12×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.50	4.70×10^{-4}	4.70×10^{-4}	4.66×10^{-4}	4.69×10^{-4}	2.31×10^{-6}
3.00	2.94×10^{-4}	2.99×10^{-4}	2.92×10^{-4}	2.95×10^{-4}	3.60×10^{-6}
3.50	2.45×10^{-4}	2.47×10^{-4}	2.43×10^{-4}	2.45×10^{-4}	2.00×10^{-6}
4.00	8.89×10^{-5}	8.90×10^{-5}	8.95×10^{-5}	8.91×10^{-5}	3.21×10^{-7}
4.50	5.95×10^{-5}	5.94×10^{-5}	5.93×10^{-5}	5.95×10^{-5}	1.00×10^{-7}
5.00	3.60×10^{-5}	3.56×10^{-5}	3.57×10^{-5}	3.58×10^{-5}	2.08×10^{-7}

Tabla 11.12
 Cuantificación de Cd²⁺ no flotado en H₃PO₄ 8.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.05×10^{-4}	9.03×10^{-4}	9.03×10^{-4}	9.04×10^{-4}	1.15×10^{-6}
0.20	8.93×10^{-4}	8.99×10^{-4}	8.97×10^{-4}	8.96×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.50	8.18×10^{-4}	8.19×10^{-4}	8.18×10^{-4}	8.18×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.75	7.74×10^{-4}	7.73×10^{-4}	7.73×10^{-4}	7.73×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.00	7.45×10^{-4}	7.44×10^{-4}	7.45×10^{-4}	7.45×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.25	7.30×10^{-4}	7.26×10^{-4}	7.29×10^{-4}	7.28×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.50	6.66×10^{-4}	6.65×10^{-4}	6.70×10^{-4}	6.67×10^{-4}	2.64×10^{-6}
2.00	5.39×10^{-4}	5.34×10^{-4}	5.38×10^{-4}	5.37×10^{-4}	2.64×10^{-6}
2.50	4.39×10^{-4}	4.38×10^{-4}	4.39×10^{-4}	4.39×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.00	3.08×10^{-4}	3.08×10^{-4}	3.07×10^{-4}	3.08×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.50	2.31×10^{-4}	2.30×10^{-4}	2.31×10^{-4}	2.31×10^{-4}	5.77×10^{-7}
4.00	1.02×10^{-4}	9.96×10^{-5}	1.01×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.20×10^{-6}
4.50	6.60×10^{-5}	6.65×10^{-5}	6.64×10^{-5}	6.63×10^{-5}	2.64×10^{-7}
5.00	2.71×10^{-5}	2.72×10^{-5}	2.70×10^{-5}	2.71×10^{-5}	1.00×10^{-7}

Tabla 11.13
 Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado H_3PO_4 2.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.62×10^{-4}	9.62×10^{-4}	9.63×10^{-4}	9.62×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.20	9.65×10^{-4}	9.63×10^{-4}	9.59×10^{-4}	9.62×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.50	9.62×10^{-4}	9.64×10^{-4}	9.60×10^{-4}	9.62×10^{-4}	2.00×10^{-6}
0.75	9.60×10^{-4}	9.64×10^{-4}	9.63×10^{-4}	9.62×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.00	9.52×10^{-4}	9.59×10^{-4}	9.57×10^{-4}	9.56×10^{-4}	3.60×10^{-6}
1.25	8.83×10^{-4}	8.85×10^{-4}	8.81×10^{-4}	8.83×10^{-4}	2.00×10^{-6}
1.50	6.82×10^{-4}	6.79×10^{-4}	6.81×10^{-4}	6.81×10^{-4}	1.53×10^{-6}
2.00	6.35×10^{-4}	6.40×10^{-4}	6.36×10^{-4}	6.37×10^{-4}	2.64×10^{-6}
2.50	5.27×10^{-4}	5.21×10^{-4}	5.23×10^{-4}	5.24×10^{-4}	3.05×10^{-6}
3.00	4.00×10^{-4}	3.96×10^{-4}	4.02×10^{-4}	3.99×10^{-4}	3.05×10^{-6}
3.50	3.24×10^{-4}	3.24×10^{-4}	3.25×10^{-4}	3.24×10^{-4}	5.77×10^{-7}
4.00	2.45×10^{-4}	2.53×10^{-4}	2.47×10^{-4}	2.48×10^{-4}	4.16×10^{-6}
4.50	1.94×10^{-4}	1.91×10^{-4}	1.95×10^{-4}	1.93×10^{-4}	2.08×10^{-6}
5.00	1.29×10^{-4}	1.31×10^{-4}	1.36×10^{-4}	1.32×10^{-4}	3.60×10^{-6}

Tabla 11.14
 Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado H_3PO_4 4.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.58×10^{-4}	9.60×10^{-4}	9.65×10^{-4}	9.61×10^{-4}	3.60×10^{-6}
0.20	9.51×10^{-4}	9.50×10^{-4}	9.51×10^{-4}	9.51×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.50	9.51×10^{-4}	9.46×10^{-4}	9.50×10^{-4}	9.49×10^{-4}	2.64×10^{-6}
0.75	8.56×10^{-4}	8.59×10^{-4}	8.60×10^{-4}	8.58×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.00	8.47×10^{-4}	8.46×10^{-4}	8.46×10^{-4}	8.46×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.25	8.30×10^{-4}	8.29×10^{-4}	8.23×10^{-4}	8.27×10^{-4}	3.79×10^{-6}
1.50	7.77×10^{-4}	7.78×10^{-4}	7.77×10^{-4}	7.77×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.00	6.77×10^{-4}	6.82×10^{-4}	6.83×10^{-4}	6.81×10^{-4}	3.21×10^{-6}
2.50	5.75×10^{-4}	5.73×10^{-4}	5.74×10^{-4}	5.74×10^{-4}	1.00×10^{-6}
3.00	4.32×10^{-4}	4.28×10^{-4}	4.27×10^{-4}	4.29×10^{-4}	2.64×10^{-6}
3.50	2.52×10^{-4}	2.51×10^{-4}	2.57×10^{-4}	2.53×10^{-4}	3.21×10^{-6}
4.00	1.70×10^{-4}	1.74×10^{-4}	1.73×10^{-4}	1.72×10^{-4}	2.08×10^{-6}
4.50	9.19×10^{-5}	9.19×10^{-5}	9.18×10^{-5}	9.19×10^{-5}	5.77×10^{-8}
5.00	7.65×10^{-5}	7.69×10^{-5}	7.64×10^{-5}	7.66×10^{-5}	2.64×10^{-7}

Tabla 11.15
 Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado H_3PO_4 5.5M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	5.77×10^{-6}
0.20	9.21×10^{-4}	9.17×10^{-4}	9.19×10^{-4}	9.19×10^{-4}	2.00×10^{-6}
0.50	8.39×10^{-4}	8.38×10^{-4}	8.39×10^{-4}	8.39×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.75	8.20×10^{-4}	8.17×10^{-4}	8.21×10^{-4}	8.19×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.00	7.88×10^{-4}	7.83×10^{-4}	7.87×10^{-4}	7.86×10^{-4}	2.64×10^{-6}
1.25	6.84×10^{-4}	6.88×10^{-4}	6.89×10^{-4}	6.87×10^{-4}	2.64×10^{-6}
1.50	5.88×10^{-4}	5.87×10^{-4}	5.89×10^{-4}	5.88×10^{-4}	1.00×10^{-6}
2.00	5.08×10^{-4}	5.07×10^{-4}	5.08×10^{-4}	5.08×10^{-4}	5.77×10^{-7}
2.50	3.80×10^{-4}	3.83×10^{-4}	3.84×10^{-4}	3.82×10^{-4}	2.08×10^{-6}
3.00	3.07×10^{-4}	3.11×10^{-4}	3.09×10^{-4}	3.09×10^{-4}	2.00×10^{-6}
3.50	1.73×10^{-4}	1.77×10^{-4}	1.78×10^{-4}	1.76×10^{-4}	2.64×10^{-6}
4.00	8.16×10^{-5}	8.14×10^{-5}	8.14×10^{-5}	8.15×10^{-5}	1.15×10^{-7}
4.50	6.25×10^{-5}	6.23×10^{-5}	6.24×10^{-5}	6.24×10^{-5}	1.00×10^{-7}
5.00	6.15×10^{-5}	6.13×10^{-5}	6.09×10^{-5}	6.12×10^{-5}	3.05×10^{-7}

Tabla 11.16
 Cuantificación de Cd^{2+} no precipitado H_3PO_4 8.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	9.80×10^{-4}	9.81×10^{-4}	9.81×10^{-4}	9.81×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.20	9.33×10^{-4}	9.30×10^{-4}	9.33×10^{-4}	9.32×10^{-4}	1.73×10^{-6}
0.50	8.46×10^{-4}	8.45×10^{-4}	8.39×10^{-4}	8.43×10^{-4}	3.78×10^{-6}
0.75	7.57×10^{-4}	7.57×10^{-4}	7.58×10^{-4}	7.57×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.00	7.14×10^{-4}	7.11×10^{-4}	7.10×10^{-4}	7.12×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.25	6.57×10^{-4}	6.61×10^{-4}	6.60×10^{-4}	6.59×10^{-4}	2.08×10^{-6}
1.50	5.97×10^{-4}	5.94×10^{-4}	6.02×10^{-4}	5.98×10^{-4}	4.04×10^{-6}
2.00	4.49×10^{-4}	4.53×10^{-4}	4.51×10^{-4}	4.51×10^{-4}	2.00×10^{-6}
2.50	3.21×10^{-4}	3.22×10^{-4}	3.21×10^{-4}	3.21×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.00	1.50×10^{-4}	1.44×10^{-4}	1.54×10^{-4}	1.49×10^{-4}	5.03×10^{-6}
3.50	4.34×10^{-5}	4.36×10^{-5}	4.36×10^{-5}	4.35×10^{-5}	1.15×10^{-7}
4.00	3.56×10^{-5}	3.49×10^{-5}	3.55×10^{-5}	3.53×10^{-5}	3.78×10^{-7}
4.50	2.55×10^{-5}	2.56×10^{-5}	2.54×10^{-5}	2.55×10^{-5}	1.00×10^{-7}
5.00	1.67×10^{-5}	1.63×10^{-5}	1.64×10^{-5}	1.65×10^{-5}	2.08×10^{-7}

11.3 DETERMINACIÓN DEL ION LAURILSULFATO CON AMARILLO DE METILO EN CLOROFORMO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE.

11.3.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Las figuras 11.31 y 11.32 muestran los espectros de absorción del amarillo de metilo en cloroformo al equilibrio con H_3PO_4 2.0M (el color del amarillo de metilo en cloroformo es amarillo), y del par iónico amarillo de metilo-laurilsulfato en cloroformo al equilibrio con H_3PO_4 2.0M (el color del par iónico amarillo de metilo-laurilsulfato en cloroformo es violeta). La longitud de onda de máxima absorción del amarillo de metilo en cloroformo al equilibrio con cada uno de los medios ácidos es 410 nm y la del par iónico amarillo de metilo-laurilsulfato en cloroformo al equilibrio con cada uno de los medios ácidos es 544.8 nm.

11.3.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL ION LAURILSULFATO.

Las figuras 11.33, 11.34, 11.35 y 11.36 muestran las gráficas de las curvas de calibración del par iónico amarillo de metilo-laurilsulfato en cloroformo al equilibrio con H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M respectivamente, y la tabla 11.9 muestra los valores de ordenada al origen, pendiente y coeficiente de correlación de las curvas de calibración para H_3PO_4 2.0, 4.0, 5.5 y 8.0M.

En las tablas 11.17, 11.18, 11.19 y 11.20 se muestran los resultados obtenidos de la cuantificación de ion laurilsulfato no precipitado de cada una de las disoluciones en los medios ácidos estudiados.

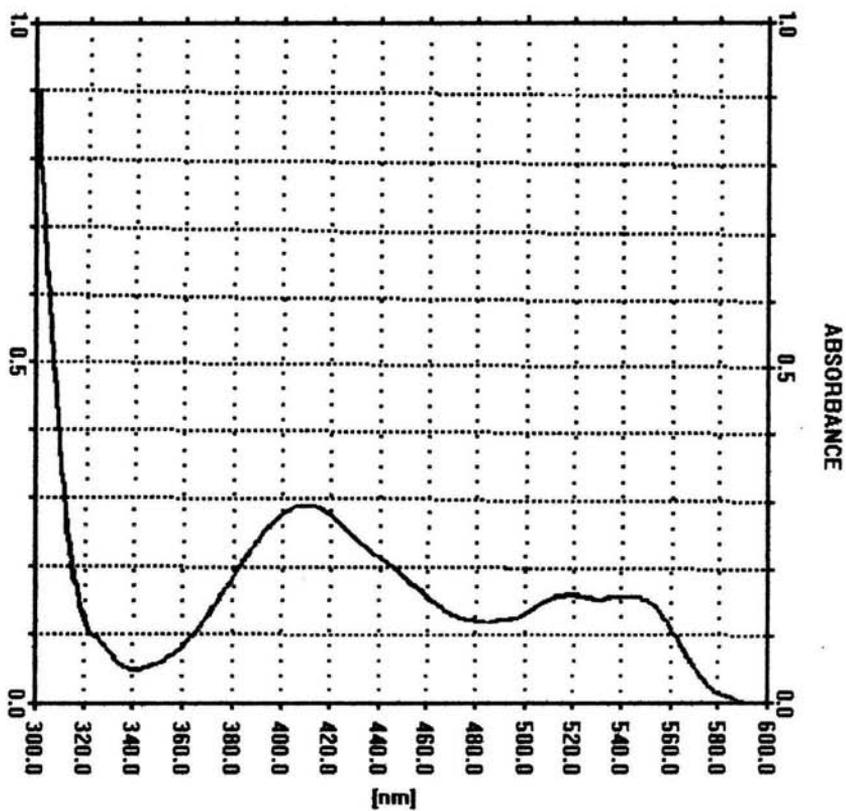


Fig. 11.31

Espectro de absorción del amarillo de metilo en cloroformo, al equilibrio con H_3PO_4 2.0M.

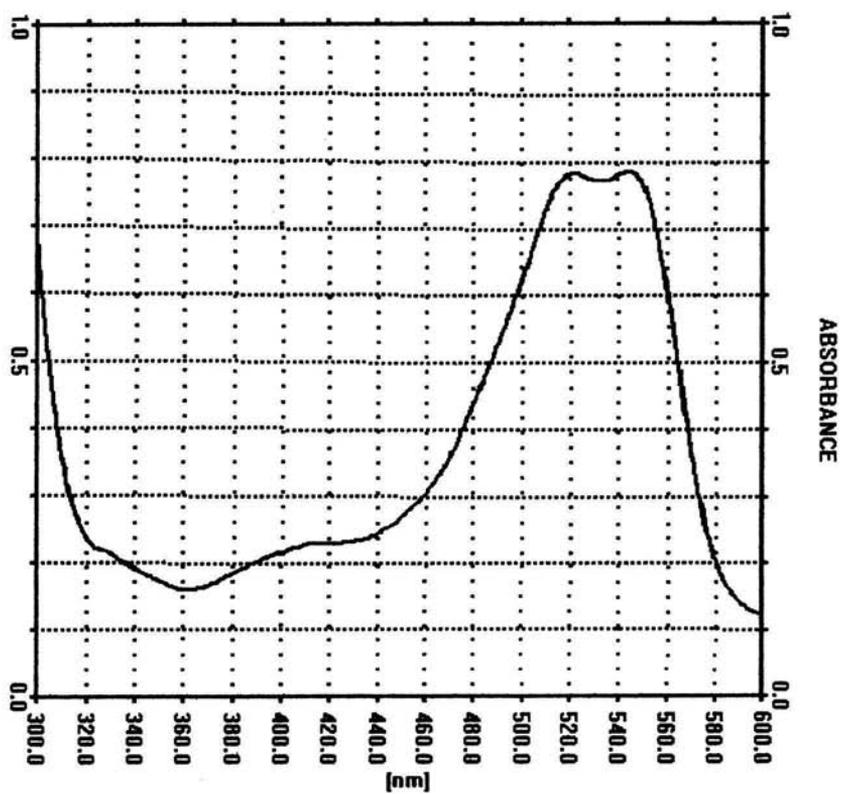
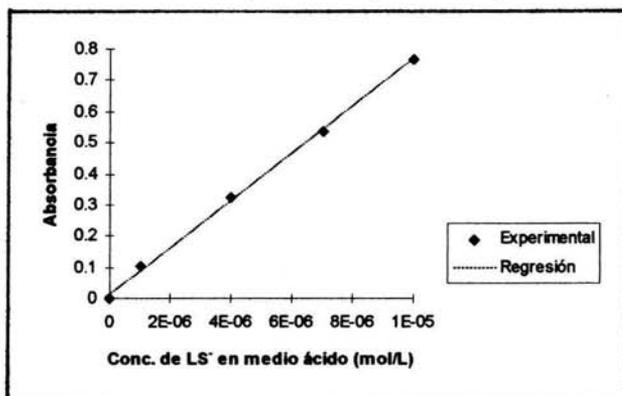


Fig. 11.32

Espectro de absorción del par iónico amarillo de metilo-laurilsulfato en cloroformo, al equilibrio con H₃PO₄ 2.0M.

a) Intervalo de concentraciones: 0, 1×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 7×10^{-6} M y 1×10^{-5} M.

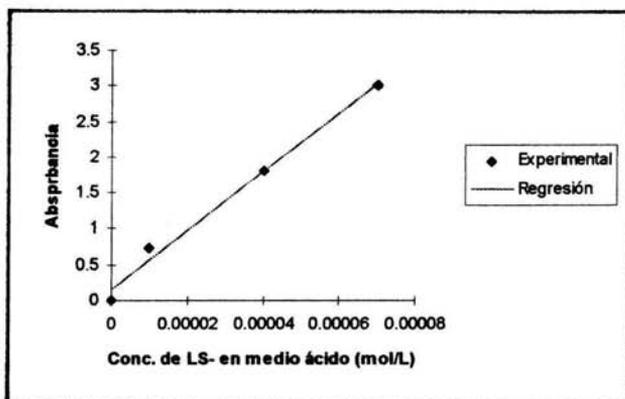


$$A = 0.0149 + 75,349.711[\text{LS}^-], r = 0.9994.$$

Desviación estándar de la ordenada al origen: 0.0149 ± 0.0089 .

Desviación estándar de la pendiente: $75,349.711 \pm 1552.8610$.

b) Intervalo de concentraciones: 0, 1×10^{-5} M, 4×10^{-5} M y 7×10^{-5} M.



$$A = 0.1488 + 41,106.667[\text{LS}^-], r = 0.9949.$$

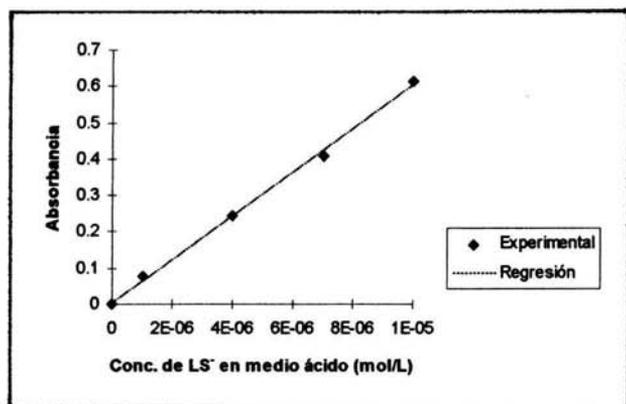
Desviación estándar de la ordenada al origen: 0.1488 ± 0.0120 .

Desviación estándar de la pendiente: $41,106.667 \pm 2888.6752$.

Fig. 11.33

Curvas de calibración para el medio H_3PO_4 2.0M.

a) Intervalo de concentraciones: $0, 1 \times 10^{-6}\text{M}, 4 \times 10^{-6}\text{M}, 7 \times 10^{-6}\text{M}$ y $1 \times 10^{-5}\text{M}$.

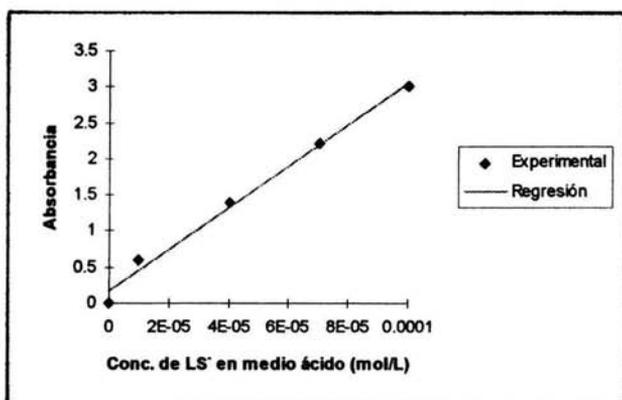


$$A = 0.0050 + 59,947.977[\text{LS}^-], r = 0.9991.$$

Desviación estándar de la ordenada al origen: 0.0050 ± 0.0006 .

Desviación estándar de la pendiente: $59,947.977 \pm 1476.5621$.

b) Intervalo de concentraciones: $0, 1 \times 10^{-5}\text{M}, 4 \times 10^{-5}\text{M}, 7 \times 10^{-5}\text{M}$ y $1 \times 10^{-4}\text{M}$.



$$A = 0.1721 + 28,866.474[\text{LS}^-], r = 0.9950.$$

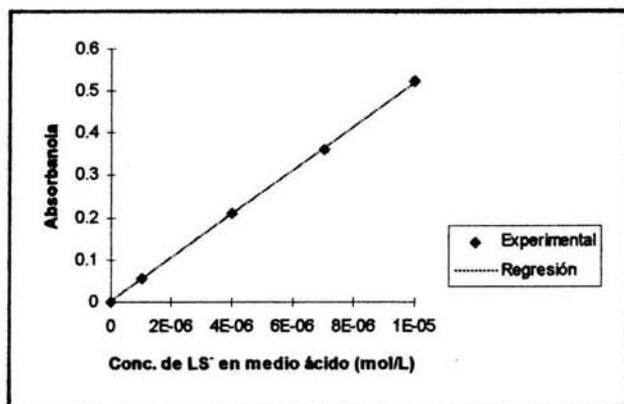
Desviación estándar de la ordenada al origen: 0.1721 ± 0.0726 .

Desviación estándar de la pendiente: $28,866.474 \pm 1632.856$.

Fig. 11.34

Curva de calibración para el medio H_3PO_4 4.0M.

a) Intervalo de concentraciones: 0, 1×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 7×10^{-6} M y 1×10^{-5} M.

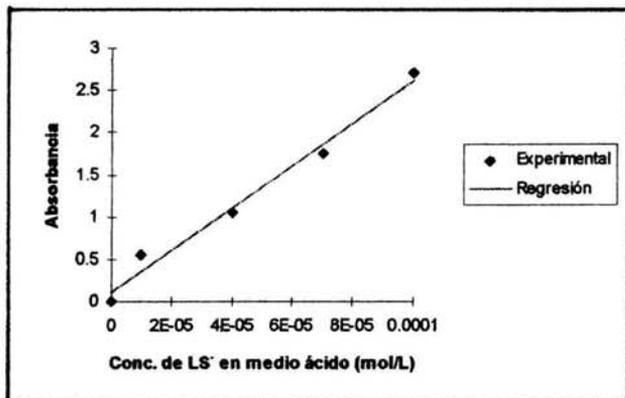


$$A = 0.0023 + 51,786.127[LS^-], r = 0.9999.$$

Desviación estándar de la ordenada al origen: 0.0023 ± 0.0002 .

Desviación estándar de la pendiente: $51,786.127 \pm 404.9495$.

b) Intervalo de concentraciones: 0, 1×10^{-5} M, 4×10^{-5} M, 7×10^{-5} M y 1×10^{-4} M.



$$A = 0.1073 + 25,051.734[LS^-], r = 0.9913.$$

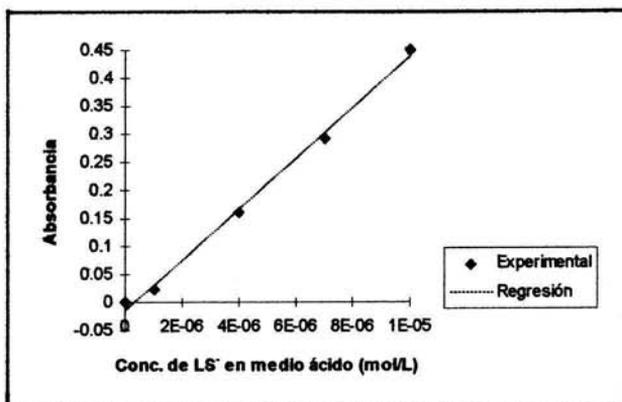
Desviación estándar de la ordenada al origen: 0.1073 ± 0.0709 .

Desviación estándar de la pendiente: $25,051.734 \pm 1883.7138$.

Fig. 11.35

Curva de calibración para el medio H_3PO_4 5.5M.

a) Intervalo de concentraciones: $0, 1 \times 10^{-6}\text{M}, 4 \times 10^{-6}\text{M}, 7 \times 10^{-6}\text{M}$ y $1 \times 10^{-5}\text{M}$.

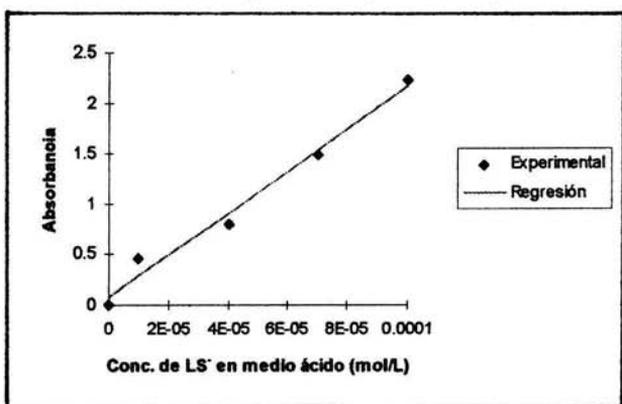


$$A = -0.0143 + 45,251.445[\text{LS}^-], r = 0.9980.$$

Desviación estándar de la ordenada al origen: -0.0143 ± 0.0009 .

Desviación estándar de la pendiente: $45,251.445 \pm 1634.2096$.

b) Intervalo de concentraciones: $0, 1 \times 10^{-5}\text{M}, 4 \times 10^{-5}\text{M}, 7 \times 10^{-5}\text{M}$ y $1 \times 10^{-4}\text{M}$.



$$A = 0.0754 + 20,985.087[\text{LS}^-], r = 0.9914.$$

Desviación estándar de la ordenada al origen: 0.0754 ± 0.0066 .

Desviación estándar de la pendiente: $20,985.087 \pm 1558.8403$.

Fig. 11.36

Curva de calibración para el medio H_3PO_4 8.0M.

Tabla 11.17

Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 2.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	2.97×10^{-5}	2.97×10^{-5}	2.98×10^{-5}	2.98×10^{-5}	6.13×10^{-8}
0.20	4.06×10^{-5}	4.05×10^{-5}	4.04×10^{-5}	4.05×10^{-5}	7.66×10^{-8}
0.50	5.49×10^{-5}	5.46×10^{-5}	5.49×10^{-5}	5.48×10^{-5}	1.92×10^{-7}
0.75	6.34×10^{-5}	6.34×10^{-5}	6.39×10^{-5}	6.36×10^{-5}	2.84×10^{-7}
1.00	7.63×10^{-4}	7.67×10^{-5}	7.67×10^{-5}	7.66×10^{-5}	1.92×10^{-7}
1.25	8.71×10^{-5}	8.76×10^{-5}	8.71×10^{-5}	8.73×10^{-5}	2.39×10^{-7}
1.50	9.29×10^{-5}	9.24×10^{-5}	9.24×10^{-5}	9.26×10^{-5}	2.84×10^{-7}
2.00	9.56×10^{-5}	9.62×10^{-5}	9.63×10^{-5}	9.61×10^{-5}	3.83×10^{-7}
2.50	3.34×10^{-4}	3.35×10^{-4}	3.35×10^{-4}	3.35×10^{-4}	4.79×10^{-7}
3.00	6.79×10^{-4}	6.79×10^{-4}	6.78×10^{-4}	6.79×10^{-4}	1.09×10^{-6}
3.50	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.17×10^{-6}
4.00	1.83×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.83×10^{-3}	2.81×10^{-6}
4.50	2.28×10^{-3}	2.23×10^{-3}	2.28×10^{-3}	2.28×10^{-3}	1.56×10^{-6}
5.00	2.60×10^{-3}	2.59×10^{-3}	2.59×10^{-3}	2.59×10^{-3}	1.76×10^{-6}

Tabla 11.18

Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 4.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	1.55×10^{-5}	1.55×10^{-5}	1.55×10^{-5}	1.55×10^{-5}	3.85×10^{-8}
0.20	2.18×10^{-5}	2.18×10^{-5}	2.18×10^{-5}	2.18×10^{-5}	4.81×10^{-8}
0.50	3.34×10^{-5}	3.31×10^{-5}	3.29×10^{-5}	3.31×10^{-5}	2.08×10^{-7}
0.75	4.60×10^{-5}	4.60×10^{-5}	4.66×10^{-5}	4.62×10^{-5}	3.57×10^{-7}
1.00	5.66×10^{-5}	6.00×10^{-5}	6.00×10^{-5}	5.88×10^{-5}	2.16×10^{-6}
1.25	6.78×10^{-5}	6.72×10^{-5}	6.78×10^{-5}	6.76×10^{-5}	3.01×10^{-7}
1.50	7.78×10^{-5}	7.72×10^{-5}	7.66×10^{-5}	7.72×10^{-5}	6.18×10^{-7}
2.00	8.09×10^{-5}	8.09×10^{-5}	7.92×10^{-5}	8.03×10^{-5}	9.63×10^{-7}
2.50	1.06×10^{-4}	1.06×10^{-4}	1.07×10^{-4}	1.07×10^{-4}	6.02×10^{-7}
3.00	2.84×10^{-4}	2.83×10^{-4}	2.81×10^{-4}	2.83×10^{-4}	1.38×10^{-6}
3.50	9.44×10^{-4}	9.44×10^{-4}	9.40×10^{-4}	9.43×10^{-4}	1.67×10^{-6}
4.00	1.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.93×10^{-6}
4.50	1.65×10^{-3}	1.65×10^{-3}	1.65×10^{-3}	1.65×10^{-3}	2.22×10^{-6}
5.00	2.07×10^{-3}	2.06×10^{-3}	2.07×10^{-3}	2.07×10^{-3}	2.50×10^{-6}

Tabla 11.19

Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 5.5M

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	7.31×10^{-6}	7.16×10^{-6}	7.16×10^{-6}	7.21×10^{-6}	8.92×10^{-8}
0.20	1.08×10^{-5}	1.08×10^{-5}	1.07×10^{-5}	1.08×10^{-5}	5.57×10^{-8}
0.50	2.28×10^{-5}	2.28×10^{-5}	2.28×10^{-5}	2.28×10^{-5}	0.0000000
0.75	3.17×10^{-5}	3.10×10^{-5}	3.10×10^{-5}	3.12×10^{-5}	4.13×10^{-7}
1.00	4.81×10^{-5}	4.86×10^{-5}	4.81×10^{-5}	4.83×10^{-5}	2.79×10^{-7}
1.25	5.23×10^{-5}	5.23×10^{-5}	5.35×10^{-5}	5.27×10^{-5}	6.97×10^{-7}
1.50	6.06×10^{-5}	5.91×10^{-5}	6.06×10^{-5}	6.01×10^{-5}	8.26×10^{-7}
2.00	6.83×10^{-5}	6.73×10^{-5}	6.83×10^{-5}	6.79×10^{-5}	5.57×10^{-7}
2.50	7.93×10^{-5}	8.17×10^{-5}	8.05×10^{-5}	8.05×10^{-5}	1.21×10^{-6}
3.00	1.18×10^{-4}	1.14×10^{-4}	1.13×10^{-4}	1.15×10^{-4}	2.87×10^{-6}
3.50	7.03×10^{-4}	6.99×10^{-4}	6.99×10^{-4}	7.00×10^{-4}	1.86×10^{-6}
4.00	8.74×10^{-4}	8.76×10^{-4}	8.78×10^{-4}	8.76×10^{-4}	1.93×10^{-6}
4.50	1.03×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.24×10^{-6}
5.00	1.22×10^{-3}	1.21×10^{-3}	1.21×10^{-3}	1.21×10^{-3}	2.79×10^{-6}
6.00	2.64×10^{-3}	2.64×10^{-3}	2.64×10^{-3}	2.64×10^{-3}	3.29×10^{-6}

Tabla 11.20

Cuantificación de LS^- no precipitado en H_3PO_4 8.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	5.59×10^{-6}	5.68×10^{-6}	5.68×10^{-6}	5.65×10^{-6}	5.10×10^{-8}
0.20	6.88×10^{-6}	6.77×10^{-6}	6.77×10^{-6}	6.81×10^{-6}	6.38×10^{-8}
0.50	9.47×10^{-6}	9.47×10^{-6}	9.19×10^{-6}	9.38×10^{-6}	1.59×10^{-7}
0.75	1.16×10^{-5}	1.12×10^{-5}	1.16×10^{-5}	1.14×10^{-5}	2.36×10^{-7}
1.00	2.06×10^{-5}	2.06×10^{-5}	2.00×10^{-5}	2.04×10^{-5}	3.19×10^{-7}
1.25	3.06×10^{-5}	3.13×10^{-5}	3.13×10^{-5}	3.10×10^{-5}	3.99×10^{-7}
1.50	2.07×10^{-5}	2.15×10^{-5}	1.91×10^{-5}	2.04×10^{-5}	1.25×10^{-6}
2.00	2.68×10^{-5}	2.79×10^{-5}	2.91×10^{-5}	2.79×10^{-5}	1.10×10^{-6}
2.50	3.08×10^{-5}	3.08×10^{-5}	2.94×10^{-5}	3.03×10^{-5}	7.97×10^{-7}
3.00	4.78×10^{-5}	4.78×10^{-5}	4.94×10^{-5}	4.83×10^{-5}	9.11×10^{-7}
3.50	5.19×10^{-4}	5.19×10^{-4}	5.16×10^{-4}	5.19×10^{-4}	2.13×10^{-6}
4.00	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	0.0000000
4.50	8.94×10^{-4}	9.14×10^{-4}	9.17×10^{-4}	9.08×10^{-4}	1.21×10^{-5}
5.00	1.09×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.14×10^{-3}	1.13×10^{-3}	3.20×10^{-5}
6.00	1.39×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	3.64×10^{-6}

11.4 DETERMINACIÓN DE DIETILDITIOFOSFONATO DE SODIO CON PERMANGANATO DE POTASIO POR POTENCIOMETRÍA A CORRIENTE NULA EN H_3PO_4 2, 4, 5.5 Y 8M.

Las figuras 11.37, 11.38, 11.39 y 11.40 muestran curvas de valoración representativas de cada medio de reacción ácido, y las tablas 11.21, 11.22, 11.23 y 11.24 muestran los resultados obtenidos de las determinaciones de LET^- no precipitado, para cada uno de los medios ácidos estudiados.

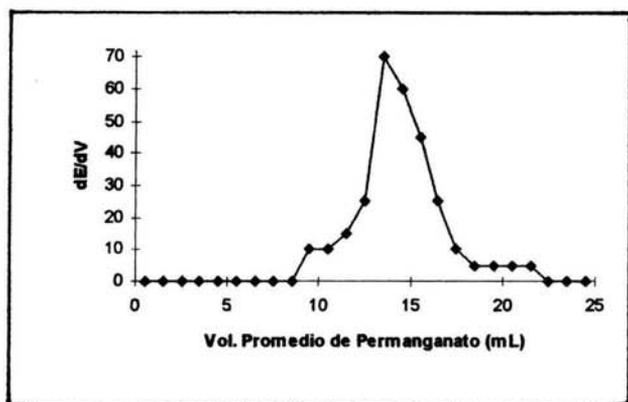
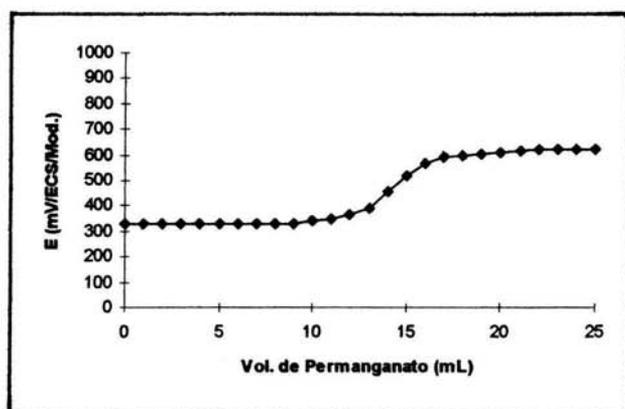


Fig. 11.37

Valoración potenciométrica de LET^- con $KMnO_4$ 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 0.75$, en H_3PO_4 2.0M.

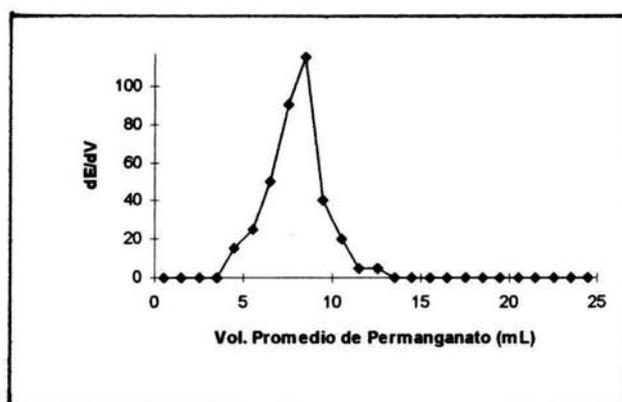
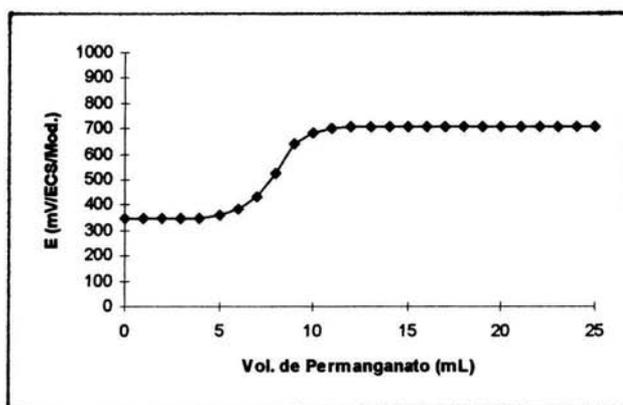


Fig. 11.38

Valoración potenciométrica de LET^- con $KMnO_4$ 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 0.75$, en H_3PO_4 4.0M.

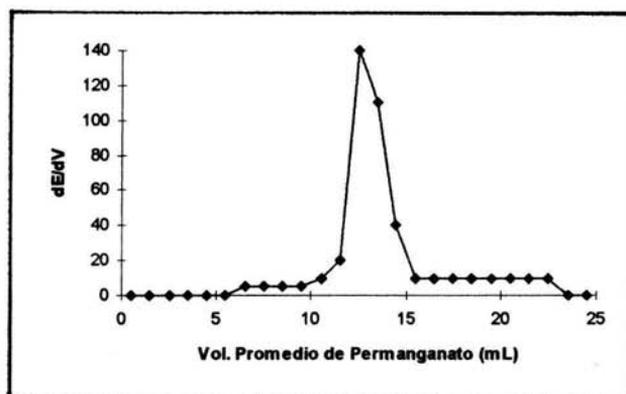
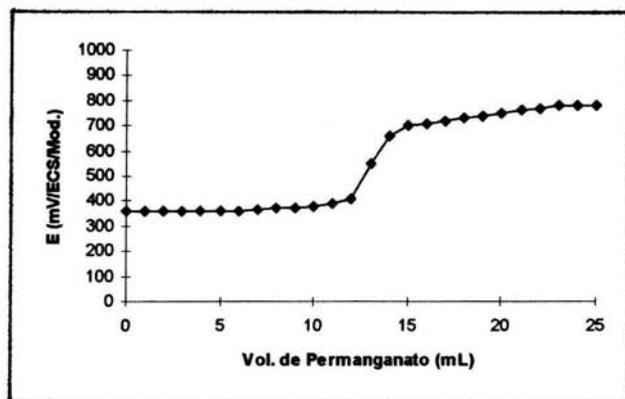


Fig. 11.39

Valoración potenciométrica de LET^- con KMnO_4 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 1.25$, en H_3PO_4 5.5M.

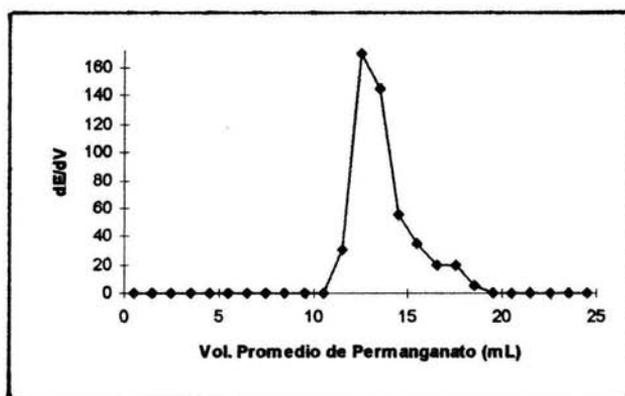
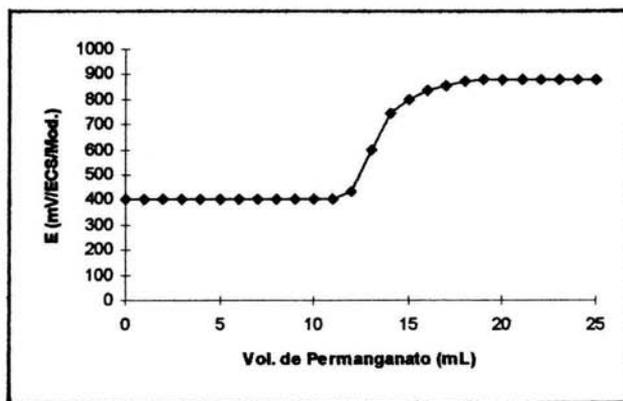


Fig. 11.40

Valoración potenciométrica de LET^- con $KMnO_4$ 0.0001M, del proceso de precipitación, 10 mL de filtrado, $\phi = 0.20$, en H_3PO_4 8.0M.

Tabla 11.21

Cuantificación de LET⁻ no precipitado en H₃PO₄ 2.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	2.39×10^{-5}	2.40×10^{-5}	2.41×10^{-5}	2.40×10^{-5}	1.00×10^{-7}
0.20	1.25×10^{-5}	1.24×10^{-4}	1.24×10^{-4}	1.24×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.50	4.21×10^{-4}	4.27×10^{-4}	4.24×10^{-4}	4.24×10^{-4}	3.00×10^{-6}
0.75	6.74×10^{-4}	6.75×10^{-4}	6.74×10^{-4}	6.74×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.00	7.15×10^{-4}	7.09×10^{-4}	7.13×10^{-4}	7.12×10^{-4}	3.05×10^{-6}
1.25	8.80×10^{-4}	8.84×10^{-4}	8.86×10^{-4}	8.83×10^{-4}	3.05×10^{-6}
1.50	8.62×10^{-4}	8.61×10^{-4}	8.63×10^{-4}	8.62×10^{-4}	1.00×10^{-6}
2.00	9.28×10^{-4}	9.26×10^{-4}	9.26×10^{-4}	9.27×10^{-4}	1.15×10^{-6}
2.50	9.55×10^{-4}	9.55×10^{-4}	9.54×10^{-4}	9.55×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.00	9.81×10^{-4}	9.77×10^{-4}	9.78×10^{-4}	9.79×10^{-4}	2.08×10^{-6}
3.50	1.15×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.15×10^{-3}	5.77×10^{-6}
4.00	1.50×10^{-3}	1.49×10^{-3}	1.48×10^{-3}	1.49×10^{-3}	1.00×10^{-5}
4.50	1.90×10^{-3}	1.85×10^{-3}	1.93×10^{-3}	1.89×10^{-3}	4.04×10^{-5}
5.00	2.24×10^{-3}	2.23×10^{-3}	2.30×10^{-3}	2.26×10^{-3}	3.78×10^{-5}

Tabla 11.22

Cuantificación de LET⁻ no precipitado en H₃PO₄ 4.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	2.20×10^{-5}	2.21×10^{-5}	2.20×10^{-5}	2.20×10^{-5}	5.77×10^{-8}
0.20	1.02×10^{-4}	1.04×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.02×10^{-4}	2.00×10^{-6}
0.50	3.99×10^{-4}	3.95×10^{-4}	3.99×10^{-4}	3.98×10^{-4}	2.31×10^{-6}
0.75	4.08×10^{-4}	4.06×10^{-4}	4.04×10^{-4}	4.06×10^{-4}	2.00×10^{-6}
1.00	6.01×10^{-4}	6.06×10^{-4}	5.99×10^{-4}	6.02×10^{-4}	3.60×10^{-6}
1.25	8.04×10^{-4}	8.03×10^{-4}	8.04×10^{-4}	8.04×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	9.03×10^{-4}	9.08×10^{-4}	9.04×10^{-4}	9.05×10^{-4}	2.64×10^{-6}
2.00	9.38×10^{-4}	9.34×10^{-4}	9.37×10^{-4}	9.36×10^{-4}	2.08×10^{-6}
2.50	9.66×10^{-4}	9.63×10^{-4}	9.65×10^{-4}	9.65×10^{-4}	1.53×10^{-6}
3.00	9.85×10^{-4}	9.84×10^{-4}	9.89×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.64×10^{-6}
3.50	1.01×10^{-3}	1.03×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.01×10^{-3}	2.00×10^{-5}
4.00	1.36×10^{-3}	1.31×10^{-3}	1.35×10^{-3}	1.34×10^{-3}	2.64×10^{-5}
4.50	1.64×10^{-3}	1.71×10^{-3}	1.69×10^{-3}	1.68×10^{-3}	3.60×10^{-5}
5.00	2.14×10^{-3}	2.13×10^{-3}	2.19×10^{-3}	2.15×10^{-3}	3.21×10^{-5}

Tabla 11.23

Cuantificación de LET⁻ no precipitado en H₃PO₄ 5.5M

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	1.01×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	5.77×10^{-7}
0.20	3.80×10^{-5}	3.80×10^{-5}	3.81×10^{-5}	3.80×10^{-5}	5.77×10^{-8}
0.50	1.81×10^{-4}	1.75×10^{-4}	1.79×10^{-4}	1.78×10^{-4}	3.05×10^{-6}
0.75	2.90×10^{-4}	2.84×10^{-4}	2.89×10^{-4}	2.88×10^{-4}	3.21×10^{-6}
1.00	5.72×10^{-4}	5.74×10^{-4}	5.70×10^{-4}	5.72×10^{-4}	2.00×10^{-6}
1.25	6.26×10^{-4}	6.25×10^{-4}	6.26×10^{-4}	6.26×10^{-4}	5.77×10^{-7}
1.50	6.73×10^{-4}	6.78×10^{-4}	6.77×10^{-4}	6.76×10^{-4}	2.64×10^{-6}
2.00	9.05×10^{-4}	9.03×10^{-4}	8.99×10^{-4}	9.02×10^{-4}	3.05×10^{-6}
2.50	9.26×10^{-4}	9.27×10^{-4}	9.25×10^{-4}	9.26×10^{-4}	1.00×10^{-6}
3.00	9.62×10^{-4}	9.64×10^{-4}	9.60×10^{-4}	9.62×10^{-4}	2.00×10^{-6}
3.50	9.88×10^{-4}	9.86×10^{-4}	9.82×10^{-4}	9.85×10^{-4}	3.05×10^{-6}
4.00	1.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.16×10^{-3}	5.77×10^{-6}
4.50	1.65×10^{-3}	1.59×10^{-3}	1.61×10^{-3}	1.62×10^{-3}	3.05×10^{-5}
5.00	2.10×10^{-3}	2.14×10^{-3}	2.13×10^{-3}	2.12×10^{-3}	2.08×10^{-5}

Tabla 11.24

Cuantificación de LET⁻ no precipitado en H₃PO₄ 8.0M.

Valor de ϕ .	1a. Determinación (mol/L).	2a. Determinación (mol/L).	3a. Determinación (mol/L).	Promedio (mol/L).	Desviación Estándar (mol/L).
0.10	6.29×10^{-5}	6.25×10^{-5}	6.31×10^{-5}	6.28×10^{-5}	3.05×10^{-7}
0.20	6.43×10^{-5}	6.39×10^{-5}	6.38×10^{-5}	6.40×10^{-5}	2.64×10^{-7}
0.50	8.86×10^{-5}	8.86×10^{-5}	8.87×10^{-5}	8.86×10^{-5}	5.77×10^{-8}
0.75	9.63×10^{-5}	9.62×10^{-5}	9.68×10^{-5}	9.64×10^{-5}	3.21×10^{-7}
1.00	1.21×10^{-4}	1.29×10^{-4}	1.23×10^{-4}	1.24×10^{-4}	4.16×10^{-6}
1.25	1.71×10^{-4}	1.67×10^{-4}	1.66×10^{-4}	1.68×10^{-4}	2.64×10^{-6}
1.50	1.97×10^{-4}	1.94×10^{-4}	1.98×10^{-4}	1.96×10^{-4}	2.08×10^{-6}
2.00	2.03×10^{-4}	2.01×10^{-4}	2.02×10^{-4}	2.02×10^{-4}	1.00×10^{-6}
2.50	9.11×10^{-4}	9.13×10^{-4}	9.18×10^{-4}	9.14×10^{-4}	3.60×10^{-6}
3.00	9.29×10^{-4}	9.28×10^{-4}	9.29×10^{-4}	9.29×10^{-4}	5.77×10^{-7}
3.50	9.54×10^{-4}	9.59×10^{-4}	9.60×10^{-4}	9.58×10^{-4}	3.21×10^{-6}
4.00	1.07×10^{-3}	1.08×10^{-3}	1.07×10^{-3}	1.07×10^{-3}	5.77×10^{-6}
4.50	1.58×10^{-3}	1.57×10^{-3}	1.51×10^{-3}	1.55×10^{-3}	3.79×10^{-5}
5.00	2.04×10^{-3}	2.03×10^{-3}	2.03×10^{-3}	2.03×10^{-3}	5.77×10^{-6}

11.5 ESPECTROS DE MASAS FAB⁺ Y FAB⁻ DE LOS PRECIPITADOS Ba(LS)₂↓ Y Cd(LET)₂↓.

Las figura 11.41 muestra el espectro de masas FAB⁺ y la figura 11.42 muestra el espectro de masas FAB⁻, del precipitado Ba(LS)₂↓ que se obtuvo del medio H₃PO₄ 2.0M.

Las figuras 11.43 y 11.44 muestran los espectros de masas FAB⁻ del precipitado Cd(LET)₂↓, que se obtuvo de los medios H₃PO₄ 2.0 y 5.5M.

[TIC]
 Data : 07878 (LSRM 880) Date : 31-May-98 08:35
 Sample: MTRIZ: Alcohol 3-nitro benzilico
 Note : Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), F.O. IANP
 Inlet : Direct Ion Mode : FID
 Ion Species : Normal Ion (PF-Linear)
 TIC Range : m/z 0 to 2200 Output RT Range : 0.00 to 0.53 min
 12545507

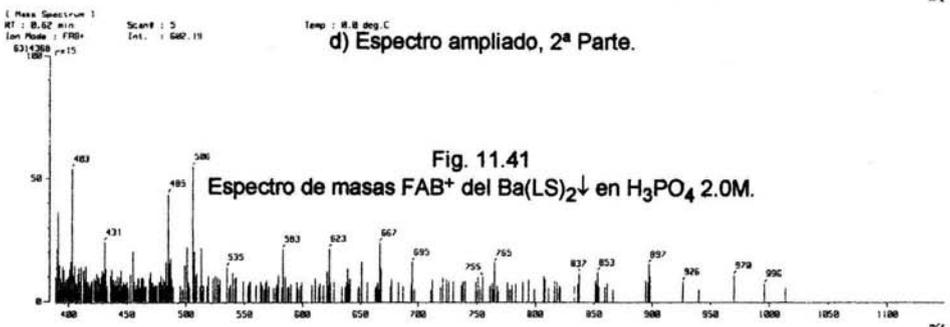
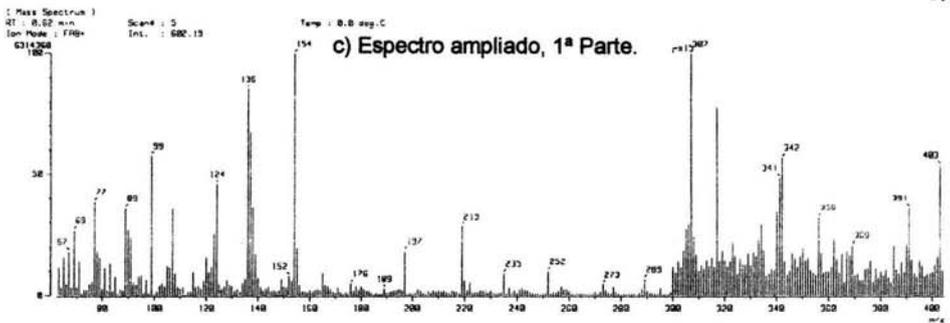
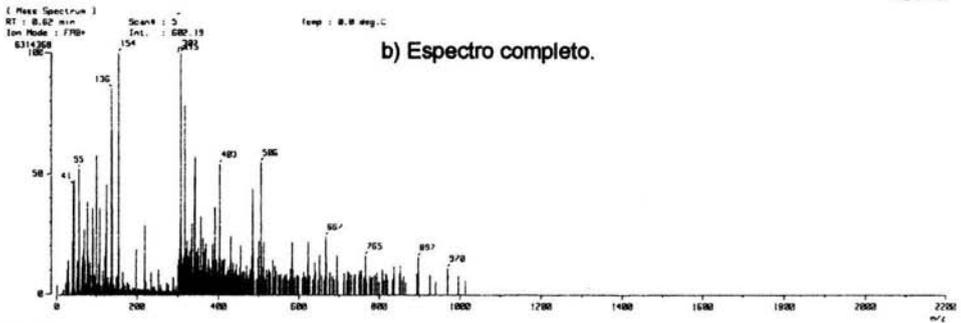
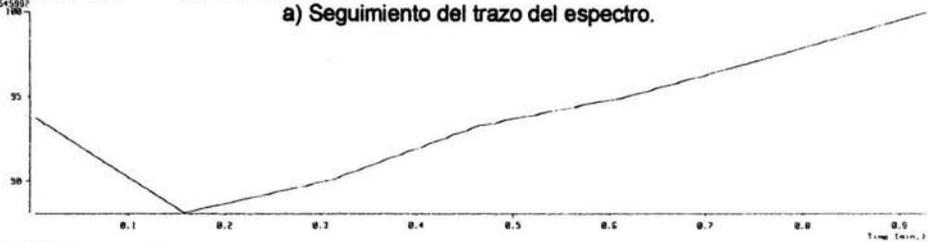


Fig. 11.41
 Espectro de masas FAB⁺ del Ba(LS)₂ ↓ en H₃PO₄ 2.0M.

TIC
 Data : D1878_152M_001 Date : 18-Aug-90 15:30
 Sample: Matriz: Trietanolanina
 Note
 Inlet: Direct Ion Mode: FID-
 Ion Species: Normal Ion (M⁺Linear)
 TIC Range: m/z 0 to 2200 Output RT Range: 0.00 to 2.31 min

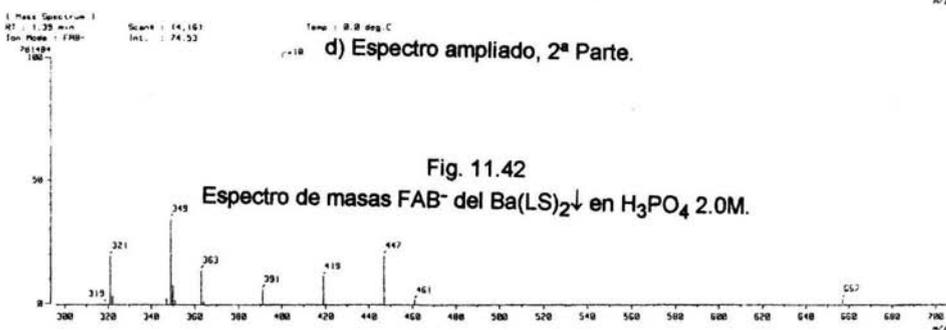
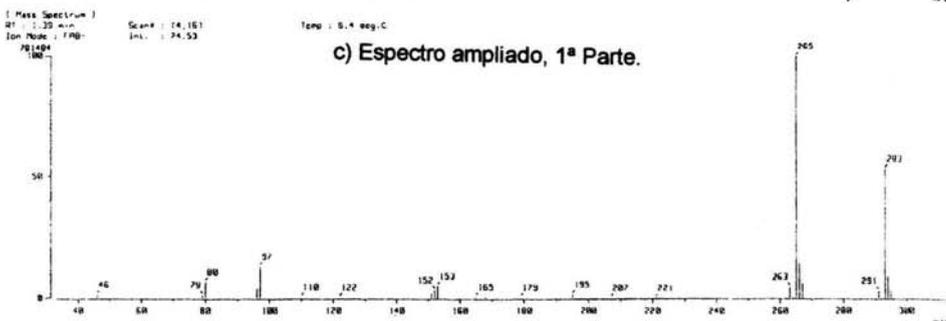
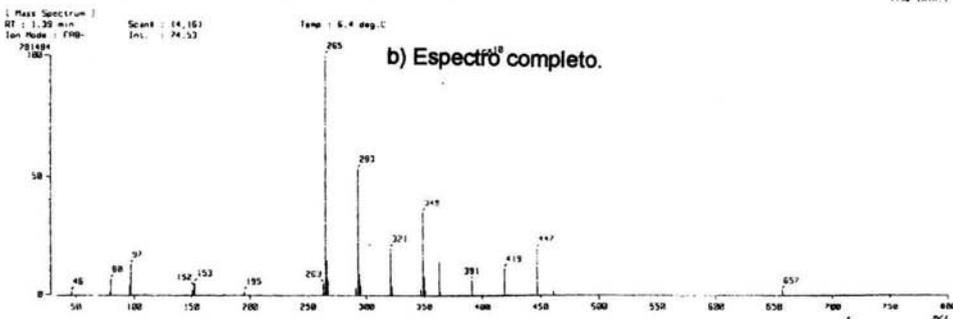
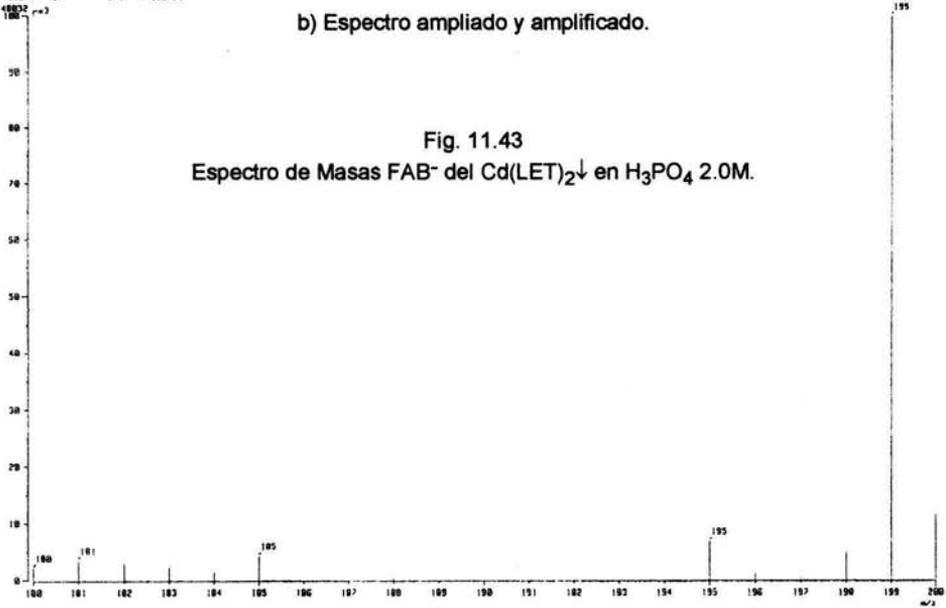


Fig. 11.42
 Espectro de masas FAB⁻ del Ba(LS)₂↓ en H₃PO₄ 2.0M.

[TIC]
 Date : 011424.CD.EI2M9QP04-2M_00 Date : 23-Nov-98 16:41
 Sample: Matriz: Trisstanolamina
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : FRO-
 Ion Specifier : Normal Ion (M⁺-Linear)
 TIC Range : m/z 0 to 200 Output RI Range : 0.00 to 2.16 min
 214223E

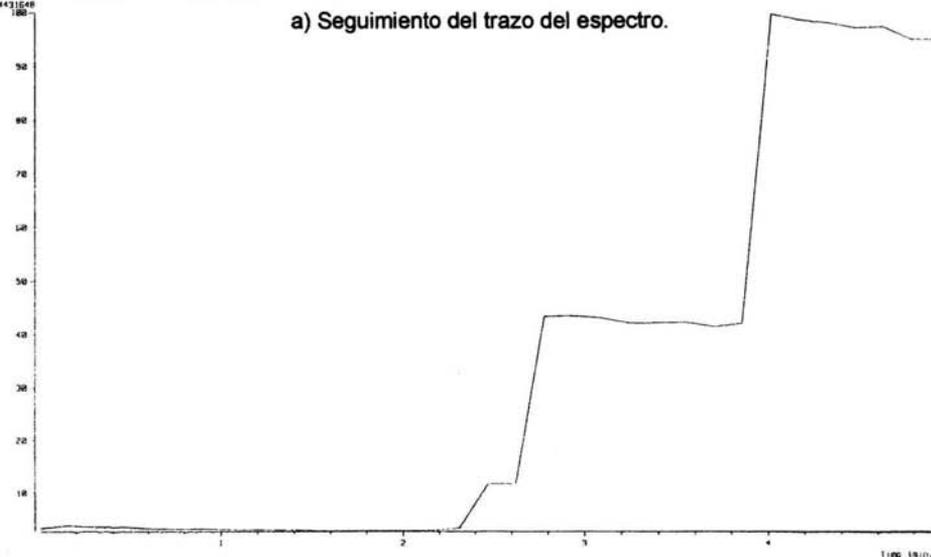


[Mass Spectrum]
 RI : 1.14 min Scan# : (18,13)
 Ion Mode : FRO- Int. : 200.72
 314883E
 Temp : 0.0 deg.C



[TIC]
 Data : 011597 COLECT2-HQPO4-5.5M 001 Date : 89-Dec-08 15:58
 Sample: Matrix: Trislanolamina
 Note:
 Inlet : Direct Ion Mode : FID
 Ion Species : Normal Ion (M-Linear)
 TIC Range : m/z 0 to 2200 Output RT Range : 0.00 to 4.53 min
 11443168

a) Seguimiento del trazo del espectro.



[Mass Spectrum]
 RT : 4.32 min Scan# : 127,321 Temp : 0.4 deg.C
 Ion Mode : FID- Ins. : 1215.85
 12740144

b) Espectro ampliado y amplificado.

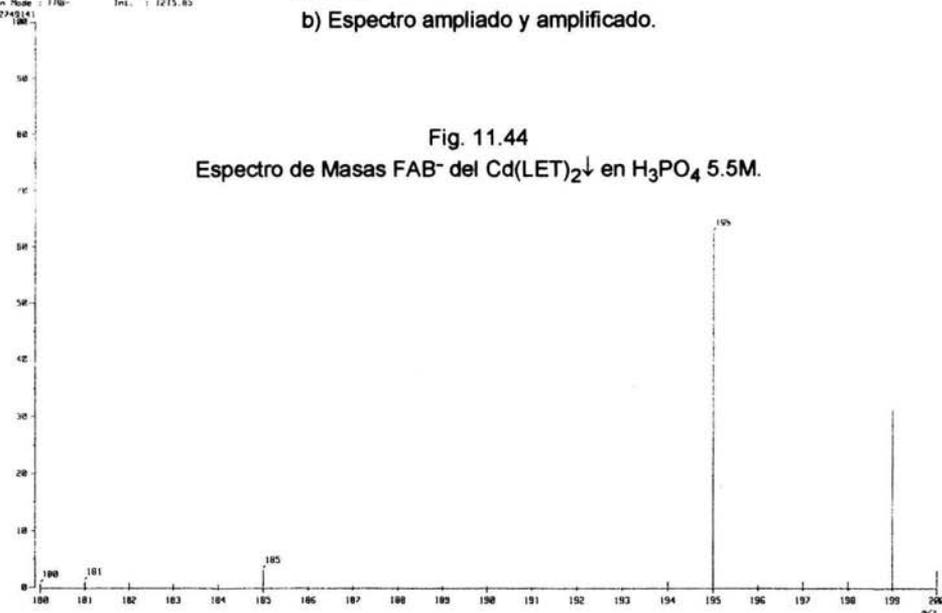


Fig. 11.44
 Espectro de Masas FAB⁻ del Cd(LET)₂↓ en H₃PO₄ 5.5M.

12.0 BIBLIOGRAFÍA.

- 1)** The Nalco Water Handbook, second edition, Mc-Graw Hill, 1999.
- 2)** Barceló, J. R.; Diccionario Terminológico de Química. Ed. Salvat. Barcelona, 1959.
- 3)** Gessner, G. H.; Diccionario de Química y de Productos Químicos. Ed. Omega. Barcelona, 1993.
- 4)** Louis, Claire; Contribution a l'Etude Physico-Chimique des Solutions Concentrées en Acide Phosphorique par Voie Electrochimique. Diagramme Potential-Acidité. Solvation des Ions. Thèse de l'Université de Nancy I et U. E. R. Sciences de la Matière. France, 1983.
- 5)** D. E. C. Corbridge; Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology. Fourth Edition. Elsevier, 1990. pp. 160-168.
- 6)** Fleitmann, T. und Henneberg, W.; Ueber Phosphorsaure Salze. Liebig's Ann. **65**, 30, 304-334, (1945).
- 7)** Greenwood, N. N. and Thompson, A.; The Mechanism of Electrical Conduction in Fused Phosphoric and Trideuterophosphoric Acids. J. Chem. Soc., 3485-3492, 3864-3873, (1959).
- 8)** Munson, R. A.; Self-Dissociative Equilibria in Molten Phosphoric Acid. J. Phys. Chem., **68**, 3374-3377, (1964).
- 9)** Sklyarenko, S. I. and Smimox, J. V., Electrical Conductivity, Viscosity, and Density of Aqueous Solutions of Orthophosphoric Acid. Zhur. Fiz. Khim., **25**, 24-28, (1951).

- 10)** Modro, T. A., Yates, K. and Janata, J.; Operational Scale of Hydronium Ion Activities for Strongly Acidic Media. *J. Am. Chem. Soc.*, **97** [6], 1492-1499, (1975).
- 11)** Gel'bshtein, A. Y., Shcheglova, G. G. and Temkin, M. Y.; Acidity Function of Water Solutions of HCl and the System $P_2O_5 - H_2O$ at Various Temperatures. *J. Inorg. Chem. of USSR*, **1** [2], 282-297, (1956).
- 12)** Heilbronner, E., Weber, S. Hammett, L. P.; Die Hammett' Sche Säurefunktion des Systems Phosphorsäure/Wasser. *Helv. Chim. Acta*, **32** [201], 1513-1517, (1949).
- 13)** Arnett, E. M. and March, G. W.; Solvent Effects in Organic Chemistry IV. The Failure of Tertiary Aromatic Amines as Hammett Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, **86** [13], 2671-2667, (1964).
- 14)** Arnett, E. M. and March, G. W.; Solvent Effects in Organic Chemistry VIII. Acidity Function Failure in Different Aqueous Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **88** [6], 1177-1183, (1966).
- 15)** Clarke, Ann N. and Wilson, J. David; *Foam Flotation*. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1983. pp. 1-5.
- 16)** Sebba, F.; *Ion Flotation*. American Elsevier. New York, N. Y., 1962.
- 17)** Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 9, Flotation. Wiley-Interscience., 1966. 2a. de. pp. 380-398.
- 18)** Lemlich, Robert; *Adsorptive Bubble Separation Techniques*. Academic Press. New York and London, 1972. pp. 53-89.

- 19)** Grieves, R. B. and Ettelt, G. A.; Continuous, Dissolved-Air Ion Flotation of Hexavalent Chromium. *A. I. Ch. E. J.*, **13** [6], 1167, (1967).
- 20)** Cases, T. M., Poirier, J. E. et Canet, D.; Adsorption à l'Interfase Solide Solution Aqueuse des Tensioactifs Ioniques: les Systèmes A Forte Liaison Normale Adsorbat-Adsorbant et Surface Hétérogène. *Solid-Liquid Interaction in Porous Media. Colloque Bilan Nancy Technip. France, 1985.* pp. 335-337.
- 21)** Bavière, M., Bazin, B. and Aude, R.; Calcium Effect on the Solubility of Sodium Dodecylsulphate in Sodium Chloride Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **92** [2], 6803, (1983).
- 22)** Bernasconi, P., Poirier, J. E., Bouzat, G., Blazy, P., Bessière, J. and Durand, R.; Barium Ion Flotation with Sodium Lauryl Sulfate, II. A Model for the Calculation of the Recovery Curves. *Int. J. Min. Process.*, **21**, 45-56, (1987).
- 23)** Mysels, K. J. and Princen, L. H.; Light Scattering by Some Lauryl Sulfate Solutions. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1696-1700, (1959).
- 24)** Zundel, J. P.; Adsorption et Précipitation du N-Paraocetylbenzensulfonate de Sodium par une Kaolinite, une Chlorite et une Illite. Thèse de l'Université de La Haute Alsace. France, 1982.
- 25)** Espí, N. L.; Métodos de Separación y Concentración. Tomo I. Universidad de La Habana. La Habana, 1988.
- 26)** Rivera, R. E., Bouzat, G., Poirier, J. E. y Bessière, J.; Fenómeno de Doble Flotación del Octilbenzensulfonato de Bario en Medio Acuoso. *Afinidad LIII*, 464, Julio-Agosto, 246-250, (1996).

- 27)** Sebba, F.; Concentration by Ion Flotation. *Nature*, **184**, 1062, (1959).
- 28)** Lemlich, R.; Adsorptive Bubble Separation Methods. Foam Fractionation and Allied Techniques. *Ind. End. Chem.*, **60** [10], 16-29, (1968).
- 29)** Magoffin, J. E. and Clanton, B. R.; Flotation of Suspensions. *Textile Research*, **8**, 357-363, (1938).
- 30)** Kadota, M. and Matsuno, T., Magnesium Hydroxide. *Japan*, 13,454('62), Sept. 10, Appl. July 23, 1960.
- 31)** Kanaoka, K. and Iwata, S.; Pure Milk of Lime. *Hokuriku Salt Manufg. Industry Co. Japan*, 3657('63), Apr. 18, Appl. Sept. 30, 1960.
- 32)** Baarson, R. E. and Jonaitis, C. W.; Flotation Separation of Zircon and Quartz from Aluminum Silicates and Each Other. U. S. Patent, 3,097,162 (Cl. 209 - 166), July 9, 1963, Appl. Dec. 2, 1960.
- 33)** Mahne, E. J. and Pinfeld, T. A.; Selective Precipitate Flotation. *Chem. Ind.*, 1299, (1966).
- 34)** Davis, B. M. and Sebba, F. J.; The Removal of Radioactive Caesium Contaminants from Simple Aqueous Solutions. *J. Appl. Chem.*, **17**, 40, (1967).
- 35)** Bernasconi, P., Poirier, J. E., Bouzat, G., Blazy, P., Bessière, J. and Durand, R.; Barium Ion Flotation with Sodium Lauryl Sulfate, I. Mechanisms Controlling the Extraction Process. *Int. J. Min. Process.*, **21**, 25-44, (1987).

- 36)** González Chávez, José Luz; Determinación de Elementos Traza en el Ácido Fosfórico por Vía Electroquímica. Tesis, DEPg., Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1984.
- 37)** Jdid, El-Aïd; Flotation Ionique en Milieux Acide Concentrés-Nouveaux Procédés de Récupération de l'Uranium et d'Élimination du Cadmium Contenus Dans l'Acide Phosphorique Industriel. Thèse d'Etat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. France, 1985.
- 38)** Bessière, J., Bruant, M., Jdid, E. A. and Blazy, P.; Flottation Ionique du Cadmium et de l'Arsenic par un Dithiophosphate dans les Solutions Concentrées en Acide Phosphorique. *Int. J. Min. Process.*, **16**, 63-74, (1986).
- 39)** Chávez, J., González, J. L. y Rivera, R. E.; Determinación de LET^- (ion dietilditiofosfonato) por Potenciometría a Corriente Nula en Ácido Fosfórico 2, 4, 5.5 y 8M. X Congreso Nacional de Química Analítica. Ciudad de México, D. F. del 25 al 27 de Octubre de 1995.
- 40)** Heyrovský, J. and Berezický, S.; The Deposition of Radium and Other Alkaline Earth Metals at the Dropping Mercury Kathode. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **1**, 19-46, (1929).
- 41)** Zlotowski, I. and Kolthoff, I. M.; Polarographic Behavior of Alkaline Earth Metals. I. Barium and Strontium. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1431-1435, (1944).
- 42)** Kolthoff, I. M. and Gregor, H. P.; Polarographic and Amperometric Determination of Barium. *Anal. Chem.*, **20** [6], 541-544, (1948).

43) Chávez, J., González, J. L. y Rivera, R. E.; Determinación de Ba^{2+} en H_3PO_4 2, 4, 5.5 y 8M por Redisolución Anódica Diferencial de Pulsos. IX Congreso Nacional de Electroquímica. Cuautla, Morelos del 16 al 19 de Agosto de 1994.

44) Frank, J., Welcher P.H. D. Editor.; Standard Methods of Chemical Analysis. Sixth Edition, Vol. Two. Industrial and Natural Production Non Instrumental Methods. Part B. Van Nostram Reynold Company.

45) Jansson, S. O., Modin, R. and Schill, G.; Two-Phase Titration of Organic Ammonium Ions With Lauryl Sulphate and Methyl Yellow as Indicator. *Talanta*, **21** [9], 905-918, (1974).

46) Chávez, J., González, J. L. y Rivera, R. E.; Determinación de Dodecil Sulfato de Sodio con Amarillo, Anaranjado y Rojo de Metilo, por Métodos Espectrofotométricos. IX Congreso Nacional de Química Analítica. Mérida, Yucatán del 21 al 23 de Septiembre de 1994.

47) Siuzdak, G., Mass Spectrometry for Biotechnology. Academic Press. U. S. A., 1996. 161 p.

48) Corrin, M. L. and Harkins, W. D.; Determination of Critical Concentrations for Micelle Formation in Solutions of Cationic Soaps by Changes in the Color and Fluorescence Dyes. *J. Chem. Phys.*, **14**, 641, (1946).

49) Rivera, R. E.; Flotation Ionique des Cations Métalliques par les Collecteurs á Longue Chaîne. Application aux ions Ba^{2+} et Ga^{3+} . Thèse de l'Université de Nancy. France, 1987.

50) Inczedy, J., Analytical Applications of Complex Equilibria. John Wiley and Sons Inc. Hungary. 1976. 413 p.

- 51)** Skoog, D. A. y Learly, J. J. L.; *Análisis Instrumental*. 4a. ed. Mc-Graw-Hill. México, 1994. 935 p.
- 52)** Cyanamid; *Manual de Productos Químicos para Minería*. México, D. F., 1988. pp. 68-129.
- 53)** Alvarado López, José Luis; *Recuperación de Plomo con Surfactantes de Cadena Larga por Flotación Iónica*. Tesis, Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1993.
- 54)** Bard, Allen J.; *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Vol. 1, Chapter 1-7; Calcium, Strontium, Barium and Radium; Shinobu Toshima. Marcel Dekker, Inc. New York, 1974. pp. 405-466.
- 55)** Cantle, John Edward; *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. Vol. 5 Atomic Absorption Spectrometry. Elsevier Scientific Publishing Company. The Netherlands, 1982. pp. 102-122, 192-195, 553-563.
- 56)** Cardozo, R. L. and Dejonghe, P.; *Decontamination of Synthetic Effluent by Flotation*. *Nature*, **199**, 687, (1963).
- 57)** Charlot, G.; *Curso de Química Analítica General*. Tomo II. Métodos Electroquímicos y Absorciométricos. Cromatografía. Ed. Toray-Masson, S.A. España, 1971. 200 p.
- 58)** Davis, B. M. and Sebba, F. J.; *Removal of Trace Amounts of Strontium from Aqueous Solutions by Ion Flotation*. *J. Appl. Chem.*, **16**, 293, (1966).
- 59)** Jones, J. H.; *General Colorimetric Method For Determination of Small Quantities of Sulfonated or Sulfated Surface Active Compounds*. *Association of Official Agricultural Chemists*, **28** [2], 398-409, (1945).

- 60)** Kilpatrick; Solvents of High Proton Availability. J. Chem. Ed., 37 [8], 403-406, (1960).
- 61)** Louis, C., Bebb, A. and Bessière, J.; Solvation Properties in Iso-acidic Media Involving Phosphoric Acid. Can. J. Chem., 66, 2422-2427, (1988).
- 62)** Marczenko, Z.; Spectrophotometric Determination of Elements. Ellis Horwood Limited Chichester. Poland, 1976. pp. 41-66.
- 63)** Mukerjee, P.; Use of Ionic Dyes in the Analysis of Ionic Surfactants and Other Ionic Organic Compounds. Anal. Chem., 28 [5], 880-873, (1956).
- 64)** Peters, D. G., Hayes, J. M. and Hieftje, G. M.; Chemical Separations and Measurements. Theory and Practice of Analytical Chemistry. Saunders Golden Series. 1974. pp. 176-181, 499-503.
- 65)** Skoog, D. A. y West, D. M.; Análisis Instrumental. 2a. ed. Mc-Graw-Hill. México, 1989. pp. 303-313.
- 66)** Vassos, B. H., et. al.; Electroquímica Analítica. Ed. Limusa. México, 1987. 303 p.
- 67)** Willard, H. H., et. al.; Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1991. 883 p.
- 68)** Ygotoku Velázquez, Claudio; Recuperación de Plata por Flotación Iónica. Aplicación a las Soluciones de Revelado Fotográfico. Tesis, Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1994.
- 69)** Miall, S. y Miall, L. M.; Diccionario de Química. 2a. ed. Ed. Atlante, S. A. México, 1953.

70) Miller, J. C. y Miller, J. N.; Estadística para Química Analítica, 2a. ed., Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, S. A. U. S. A., 1993.