

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE SULFATO DE ALUMINIO LÍQUIDO BASE BAUXITA

1) DETERMINACIÓN DE RESIDUO INSOLUBLE EN ÁCIDO

FUNDAMENTO: Se determina la masa de residuo que queda sobre un crisol de Gooch, provisto de un doble papel de filtro de fibra de vidrio, luego de una digestión ácida de la muestra.

INSTRUMENTAL:

- 1.- Crisoles de Gooch de diámetro inferior igual a veinticuatro milímetros (24 mm.).
- 2.- Papel de filtro SyS de veinticuatro milímetros (24 mm.) de diámetro, de fibra de vidrio.
- 3.- Calefactor adecuado para mantener una temperatura entre ochenta y noventa grados centígrados (80-90°C.).
- 4.- Frasco de kitasato de quinientos mililitros (500 ml.) provisto de un sistema de filtración adecuado.
- 5.- Bomba de vacío.

Nota: Los crisoles de Gooch se preparan colocando en su fondo dos (2) discos de papel de filtro de veinticuatro milímetros (24 mm.) de diámetro, colocándolos en estufa a 105°C durante por lo menos dos (2) horas y un tiempo similar en desecador provisto de gel de sílice.

Luego se determina su masa con precisión de 0,1 mg.

REACTIVOS:

Ácido Sulfúrico 0.05 N: Pesar al centígramo 2.50 gramos de ácido sulfúrico concentrado p.a. Agregar lentamente y con agitación constante sobre agua destilada.

Llevar a dos (2) litros en matraz aforado.

PROCEDIMIENTO:

Pesar al centígramo, aproximadamente 20g. de muestra previamente homogeneizada, en un vaso de ppdo. de 250 ml.

Agregar al vaso de ppdo. 150 ml de ácido sulfúrico aprox. 0.05N y mantener caliente, pero no en ebullición, durante 2 horas.

Preparar el Kitasato con su correspondiente crisol de Gooch (previamente tarado). Conectar la aspiración y pasar cuantitativamente la muestra a través del Gooch.

Lavar el vaso de ppdo. con tres (3) porciones de ácido sulfúrico 0.05N (a temp. ambiente) de 10 ml c/u y, finalmente con 50 ml de agua a 40-50 °C.

Se suspende la aspiración y el crisol se coloca en estufa a 105°C durante una (1) hora.

Se recoge el filtrado y las aguas de lavado en un matraz de 500 ml, que se reserva para otras determinaciones.

Se pasa el crisol al desecador por una hora y finalmente se determina su masa en balanza analítica con precisión 0.1 mg.

CÁLCULO:

$$\% \text{ Residuo Insoluble en ácido} = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m_3}$$

Donde: m₁= masa del crisol después de la filtración

m₂= masa del crisol antes de la filtración (tara)

m₃= masa de muestra utilizada

2) DETERMINACIÓN DE ÓXIDOS ÚTILES TOTALES (OUT) EN SULFATO DE ALUMINIO LÍQUIDO.

FUNDAMENTO: La determinación de OUT se basa en la titulación complejo métrica simultánea del ión Fe³⁺ y Al³⁺, con la sal disódica del EDTA a pH controlado.

REACTIVOS:

1. EDTA-Na₂: Pesar 37.33g de EDTA-Na₂, con ayuda de agua destilada transferir cuantitativamente a matraz aforado de 1000 ml. llevar a volumen, homogeneizar y transferir a frasco de polietileno.
2. Óxido de zinc p.a.: Calcinar a 900 °C – 1000 °C por 20 minutos.

- Solución de $ZnCl_2$: En un vaso de ppdo. pesar 8.138 g de óxido de Zinc calcinado. Agregar 45 ml de HCl (1+1). Enfriar a temperatura ambiente y diluir a 1000 ml en matraz aforado.
- Acetato sodio p.a.: Se puede utilizar anhidro ó trihidratado.
- Indicador naranja de xilenol: Se prepara una solución al 1 % del indicador en agua destilada. Se transfiere a un frasco gotero.
- Solución aprox. 1 N de HCl: 160 ml de HCl p.a. (densidad 1.19) se agregan sobre 500 ml de agua destilada con agitación en matraz aforado de 2000 ml. Dejar enfriar a temperatura ambiente y completar a volumen con agua destilada.
- Papel indicador para pH: Utilizar el fabricado por "Merck" en rollo o en varillas, de pH 0.5 – 5.5.

PROCEDIMIENTO:

De la solución reservada en matraz de 500 ml durante la determinación de Residuo Insoluble, luego de la digestión ácida, se toma una alícuota de 25.0 ml con pipeta aforada, que se coloca en un erlenmeyer de 250 ml, seguido por 40 ml (medidos con bureta) de solución de EDTA- Na_2 0.1 molar y algunas perlas de vidrio.

Simultáneamente se prepara un "blanco" con 40 ml de agua destilada, sobre la que se dejan gotear 40 ml de EDTA- Na_2 0.1 molar seguido de algunas perlas de vidrio.

A ambos erlenmeyer, agregar 2 ml de HCl aprox. 1N. Se agita y se coloca en un calefactor adecuado, permitiendo la ebullición durante 2 minutos.

Se suspende el calentamiento y los erlenmeyer se dejan enfriar hasta temperatura ambiente en forma espontánea o por enfriamiento bajo "chorro" de agua.

Se agrega a cada erlenmeyer suficiente acetato de sodio para llevar el pH a 5.5.

Se agregan 1 ó 2 gotas de la solución de colorante de naranja de xilenol y se titula el contenido de ambos vasos con una bureta de 50.0 ml conteniendo la solución de $ZnCl_2$ 0.1 M hasta el viraje del líquido de color amarillo a naranja persistente o rojo incipiente.

CÁLCULO:

$$\% \text{ de OUT} = \frac{(V_b - V_m) \times 10.2}{m}$$

Donde:

V_b = volumen, en ml, de solución de $ZnCl_2$ gastado en el blanco.

V_m = volumen, en ml, de solución de $ZnCl_2$ gastado en la muestra problema.

m = peso, en gramos, de la muestra.

3) DETERMINACIÓN DE ACIDEZ o ALCALINIDAD LIBRE.

FUNDAMENTO: A la solución de la muestra se añade una cantidad medida de ácido sulfúrico de normalidad conocida. La reacción se efectúa en presencia de fluoruro de potasio que reacciona con el hierro presente en la muestra, formando un complejo neutro estable.

Si la muestra presenta alcalinidad libre, ésta es debida a la presencia de óxido de aluminio libre, que es atacado por el ácido sulfúrico. El exceso de ácido sulfúrico se determina por titulación con solución valorada de hidróxido de sodio.

Si en lugar de alcalinidad libre, la muestra presenta acidez libre, los equivalentes de hidróxido de sodio consumido en la titulación superarán a los de ácido sulfúrico añadidos.

INSTRUMENTAL:

Material volumétrico (Pipetas aforadas; buretas).

Material de vidrio.

Papel de Filtro S & S Banda Azul.

REACTIVOS:

- Solución de ácido sulfúrico 0.2 N.
- Solución de hidróxido de sodio 0.2 N.
- Fluoruro de potasio p.a.
- Solución acuosa de fluoruro de potasio al 50 % (p/v).
- Solución alcohólica de fenolftaleína al 1 % (p/v).

PROCEDIMIENTO:

Homogeneizar por agitación la muestra y transferir a un vaso de ppdo. de 250 ml, 4 a 6 gramos de la misma, pesados al miligramo. Agregar 100 ml de agua destilada y 25.0 ml de solución de

ácido sulfúrico 0.2 N, llevar a ebullición por 2 minutos con agregado de algunas perlas de vidrio. Enfriar a temperatura ambiente; filtrar con papel de filtro Banda Azul y agregar 20.0 ml de solución de fluoruro de potasio.

Se deja 5 minutos en reposo y se titula el ácido sulfúrico en exceso con la solución de hidróxido de sodio 0.2 N usando fenolftaleína como indicador.

Simultáneamente se realiza un ensayo en blanco tomando 100 ml de agua destilada en lugar de la muestra.

Si el volumen de hidróxido de sodio consumido en la titulación de la muestra es menor que el gastado en el blanco, la muestra tiene alcalinidad libre, y esta se expresa como % Al_2O_3 libre.

Si por el contrario, es mayor que el gastado en el blanco, la muestra presenta acidez libre y esta se expresa como % H_2SO_4 libre.

CÁLCULOS:

1) Muestra con acidez libre:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{(\text{Vm} - \text{Vb}) \times \text{N} \times 4.9}{m}$$

2) Muestra con alcalinidad libre:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(\text{Vb} - \text{Vm}) \times \text{N} \times 1.7}{m}$$

Donde:

Vb = Volumen, en mililitros, de la solución de NaOH consumido por el blanco.

Vm = Volumen, en mililitros, de la solución de NaOH consumido por la muestra.

m = Masa de la muestra utilizada.

N = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

4) DETERMINACIÓN DE HIERRO TOTAL.

FUNDAMENTO: El hierro se determina por espectrofotometría visible, midiendo la absorbancia del complejo hierro-tiocianato a 480 nm.

REACTIVOS:

1. Ácido clorhídrico concentrado p.a., libre de hierro.
2. Solución de tiocianato de potasio p.a. al 20 % m/v.
3. Solución de permanganato de potasio 0.1 N.
4. Solución patrón de hierro de 1 mg/ml.

CURVA DE CALIBRACIÓN

A partir de la solución patrón, preparar una dilución 1:10, obteniéndose una solución de 0.1 ppm (0.1 mg de Fe^{3+} /ml).

A cinco (5) matraces aforados de 100 ml, se agregan mediante bureta de 10.0 ml 0; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0 y 6.0 ml de la solución que contiene 0.1 mg/ml de solución.

Se añaden a cada matraz 50 ml de agua destilada, 2 ml de ácido clorhídrico concentrado, solución de permanganato de potasio hasta débil coloración rosada y 10 ml de solución de tiocianato de potasio.

El contenido de los matraces se lleva a volumen con agua destilada, agitando luego para homogeneizar.

Se transfiere las soluciones a una celda de 10 mm y se lee la absorbancia de las mismas en 480 nm, ajustando el cero de la absorbancia con agua destilada.

Con los valores de absorbancia obtenidos, se construye una curva de calibración, representando absorbancia en función de miligramos de hierro.

PROCEDIMIENTO:

De la solución reservada en la determinación de residuo insoluble, preparar una dilución 1:100, tomando 10.0 ml y llevando a 1000 ml en matraz aforado. Tomar con pipeta aforada 10.0 ml de esa dilución y trasvasar a un matraz aforado de 100 ml; agregar 2 ml de HCl concentrado, gotas de solución de permanganato de potasio hasta coloración débilmente rosada y persistente por algunos minutos y 10 ml de solución de tiocianato de potasio y se lleva a volumen con agua destilada.

Se homogeneiza por agitación.

Paralelamente se prepara un blanco de reactivos en otro matraz de 100 ml.

Se transfiere la solución problema a una celda de 10 mm de espesor y se lee la absorbancia en 480 nm, ajustando el cero del instrumento con agua destilada.

A partir de la Curva de Calibración se determina la cantidad de hierro presente en la muestra.

CÁLCULO:

$$\text{g\% Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Fe} \times 1.43 \times 500}{m} = \frac{\text{Fe} \times 715}{m}$$

Donde: Fe = miligramos de Fe tomados de la curva de calibración.

m = masa de muestra, en gramos.

5) DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE ALUMINIO EN SULFATO DE ALUMINIO LÍQUIDO (BASE BAUXITA).

FUNDAMENTO: El contenido de Óxido de Aluminio se calcula teniendo en cuenta los resultados obtenidos de % OUT y % Fe₂O₃, y mediante la relación de pesos moleculares.

CÁLCULOS:

$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \% \text{OUT} - 0.638 \% \text{Fe}_2\text{O}_3$

IGNACIO JOSÉ FARFÁN
Secretario de Gobierno