

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO

FACULTAD DE QUIMICA

CUADERNO DE PRACTICAS DE LA MATERIA:

ANALISIS QUIMICO DE ALEACIONES

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO METALURGICO

PRESENTA :

MARTINA HERNANDEZ MORALES

FACULTAD DE  
QUIMICA



BIBLOTECA

El presente se llevó a cabo gracias a las facilidades prestadas por el Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), bajo la asesoría del Q.M. Salvador Alvarado Balleza.

Se contó con la colaboración de: M. en C. Antonio Ugalde, I.M. Luis Orlando Arcos y Q.M. J. Merced Esparza, quienes después de su revisión aportaron valiosas sugerencias.



A mi madre, que con su apoyo siempre constante me llevo a terminar.

A mis hermanos que con su entusiasmo me hacian seguir adelante.

A Ernesto, que siempre estuvo a mi lado.

A mis compañeros de trabajo: Joel Chaparro, Graciela Paredes, Ma. Concepción Obregón, Ma. Angeles Nuñez, Ma. Jesús Alcantar, Miguel Celada, Rolando Rosales, Ing. Fernando Rosas, Ing. Cirilo Noguera. Muy en especial a Adriana Reval.

A mis amigas: Gloria Cruz y Ma. Guadalupe Díaz.



# I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION .....	1
CAPITULO 1 COMBUSTIBLES.....	2
Generalidades	
- Combustibles sólidos.....	2
- Combustibles líquidos.....	5
- Combustibles gaseosos.....	8
Técnicas de análisis	
- Método para determinar el punto de inflamación por un deter-- minador cerrado Pensky-Martens.....	9
- Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y - el cálculo de la viscosidad dinámica).....	12
- Gravedad API del petróleo crudo y sus productos .....	15
- Viscosidad Saybolt.....	18
- Método estándar para la destilación de productos del petróleo	22
- Prueba de estabilidad de tamaño para el carbón.....	29
- Método para la determinación de la molibilidad del carbón ...	31
CAPITULO 2 ARENAS, ARCILLAS Y REFRACTARIOS.....	35
Generalidades	
- Arenas.....	35
- Arcillas.....	36
- Refractarios.....	37
Técnicas de análisis	
- Deformación bajo carga de ladrillo refractario a alta tempe-- ratura.....	42
- Cono pirométrico equivalente (PCE) de materiales refractarios	46
- Resistencia a la compresión y módulo de ruptura de ladrillo - refractario y de otras formas .....	49
- Prueba de cambio lineal de un ladrillo refractario .....	53
- Gravedad específica verdadera de materiales refractarios.....	55
- Determinación de silicio y óxido de hierro.....	59
- Índice de azul de metileno de una arena.....	62
- Determinación de la permeabilidad de arena .....	64
- Métodos para determinar la resistencia de mezclas de arena ..	69
- Ensayos de hinchamiento.....	71
CAPITULO 3 ANALISIS DE AGUAS.....	74
Generalidades.....	74
Técnicas de análisis	
- Determinación de oxígeno disuelto.....	79
- Determinación de sólidos totales.....	85
- Determinación de sólidos totales volátiles y fijos .....	86
- Determinación de sólidos suspendidos.....	88
- Determinación de sólidos suspendidos volátiles.....	89
- Determinación de sólidos disueltos y sedimentables .....	89
- Determinación de fierro por el método de 1,10-Fenantrolina...	91
- Determinación de cromo.....	94
- Determinación de manganeso por el método de persulfato .....	97
- Determinación de plomo por el método Ditizona.....	99
CAPITULO 4 GASES.....	104
Generalidades.....	104
Análisis de gases .....	110
Determinador Orsat .....	111



CAPITULO 5 ACEROS.....	118
Generalidades.....	118
Técnicas de análisis	
- Determinación de cromo por el método de titulación con per-- sulfato.....	122
- Determinación de níquel por el método gravimétrico de dime-- tilglioxima .....	127
- Determinación de molibdeno por el método fotométrico .....	129
- Determinación de tungsteno por el método de digestión ácida con cinconina .....	133
- Determinación de aluminio total por el método gravimétrico - de 8-quinolinol.....	136
- Determinación de vanadio por el método de absorción atómica.	140
- Determinación de boro por el método fotométrico de destila-- ción curcumin.....	142
 CAPITULO 6 .....	 148
Introducción .....	148
Procedimiento general de análisis .....	151
Método de adiciones estándar .....	152
Ejemplo de análisis de un acero inoxidable .....	152
 SIMBOLOS Y ABREVIATURAS .....	 157
REFERENCIAS .....	161



## INTRODUCCION

El plan de estudio de la carrera de químico metalúrgico, comprende la materia de análisis químico de aleaciones, la cual además de análisis de aleaciones trata temas tan diversos como son: análisis de combustibles, arenas, arcillas, refractarios, aguas, gases y aceros, los que a su vez se basan en técnicas cuantitativas de algunos elementos en los diferentes materiales y para lo cual se pueden elegir diferentes métodos como pueden ser desde gravimétricos, volumétricos, gasométricos, físicos o físico-químicos según se requiera.

El análisis gravimétrico se basa en la separación del constituyente por cuantear en forma de un precipitado insoluble en el líquido donde se produce; la cantidad de precipitado mismo o de un derivado de él, se averigua por pesada (2).

El análisis volumétrico persigue el conocimiento de la cantidad de una sustancia, mediante el volumen de un reactivo de concentración conocida, necesario para reaccionar cuantitativamente con aquella.

En los análisis gasométricos se mide el volumen de un cuerpo gaseoso bien sea que este se encuentre formando parte de una mezcla con otros gases, de los cuales se separa por medio de sustancias que los absorban o los disuelvan, o bien que el gas sea desprendido por un cuerpo sólido o líquido mediante una reacción química; en todo caso el volumen del gas deberá medirse en aparatos adecuados y en condiciones conocidas de presión y temperatura.

Los análisis físicos y físico-químicos son aquellos que aprovechan propiedades especiales de las sustancias, tales como color, la refracción, la polarización, la ionización, etc. En este grupo se encuentran por ejemplo la fotometría, la nefelometría, la polarimetría, espectroscopía, etc.(2). Debido a la importancia de estos métodos se anexa una breve información sobre el método de espectroscopía de absorción atómica en flama.

El objetivo del presente trabajo es que le sirva al estudiante de la materia de análisis químico de aleaciones como punto de partida para profundizar posteriormente en cada uno de los temas, ya que aquí solamente se presentan generalidades y algunas técnicas de análisis de cada uno de ellos, esto debido a lo extenso del programa.



## COMBUSTIBLES

## GENERALIDADES

## COMBUSTIBLES SOLIDOS (1)

Formación del carbón: Los depósitos de material vegetal acumulado durante las edades geológicas que sufrieron procesos como acción bioquímica, inmersión en agua, calentamiento y presión que junto con productos de degradación y las partes más resistentes del material se transformaron en carbón.

El primer paso de este proceso es la reunión de la materia vegetal, su descomposición parcial y su transformación en turba por acción biológica.

El siguiente paso resulta de la deposición de material sedimentario sobre el depósito de turba durante un período de depresión de la superficie de terreno. En períodos geológicos siguientes, la presión de esta sobrecarga compactó el material de la turbera y se formaron carbones lignitos. En regiones de la corteza de alta presión ocurre la transformación en carbones bituminosos y antracitas de la calidad más alta.

El término calidad se utiliza para diferenciar los carbones en relación con su grado de metamorfismo, que se evidencia por la variación progresiva de su contenido en carbono fijo.

## CLASIFICACION POR SU VARIEDAD

**Carbón bandeado común.** Consiste en una sucesión de capas alternas irregulares de material negro homogéneo con lustre vítreo brillante, material estriado menos brillante y negro grisáceo de ordinario con lustre sedoso; y bandas o lenticulas pulverulentas. Esta variedad es común en los carbones bituminosos y subbituminosos.

**Carbón bituminoso duro.** Variedad de los carbones bituminosos y subbituminoso que tienen un lustre mate y un color negro grisáceo y de estructura compacta. Es duro y tenaz y se rompe con fractura irregular, basta y, a veces astillada. Arde con facilidad y no se hincha cuando se calienta.

**Carbón mate o de bujía.** Variedad de los carbones bituminosos y subbituminosos de textura compacta y uniforme de granos finos, careciendo de estructura bandeada. Su color varía de gris a oscuro a negro, con lustre grasiento, y su fractura es coloide. No se apelmaza, se enciende con facilidad y arde con llama humectante y luminosa.

**Carbón bogue.** Variedad de los carbones bituminosos y subbituminosos. Se caracteriza por un alto porcentaje de restos de algas y de materia volátil. Produce alquitrán y aceite.



## SEGUN SU GRADO

**Bocamina.** Trozos sin tamizar tal como sale de la mina.  
**Menudos (slack).** Son de diferentes tamaños:

- a) Menudos: de 25 mm a 51 mm,
- b) como huevo para estufa,
- c) de nuez,
- d) de guisante y,
- e) para cargador automático.

## PROPIEDADES Y SUS USOS EN METALURGIA

Las propiedades físicas importantes que se determinan en los combustibles sólidos como son la hulla y el coque son: las densidades verdadera y aparente; los calores específicos; la estabilidad de tamaño; la friabilidad y el índice de molibilidad.

**Coque.** Se obtiene destilando fuera del aire hulla en fragmentos menudos de llama larga, esto se hace en baterías de retortas o de cámaras.

El coque es duro, denso y de alto punto de fusión (3500 °C), su color varía desde un negro grisáceo deslustrado hasta gris plateado; este último es característico del coque obtenido a alta temperatura de buena calidad. Este produce un sonido metálico cuando choca con un objeto duro y muestra una estructura celular porosa y depende de la clase de hulla que procede y de la intensidad de calentamiento durante el proceso de carbonización.

Se usa en altos hornos, en instalaciones de gasificación; en los cubilotes de las fundiciones de hierro colado, en los hornos de crisol de las fundiciones de metales y aleaciones férricas y no férricas, en las estufas para el secado de moldes y machos.

El coque para cubilotes debe cumplir con un análisis químico de: cenizas 8% máx.; azufre 0.8% máx.; material volátil 1%; humedad 4% máx.

**Carbón de piedra.** Su contenido en materias volátiles varía de 20 a 40%. Su humedad natural varía del 3 al 5% y las cenizas del 3 al 10%. Se usan en hornos de reverbero que están en uso en las fundiciones de hierro colado maleable y de bronce.

**Antracita.** Es muy bajo en ceniza y en materias volátiles por lo cual es adecuada para la carburación del hierro colado y del acero líquido. Se puede usar también en los cubilotes, substituyendo en un 20% al coque de carga.

## TOMA DE MUESTRAS

Métodos para toma de muestras para cuando el carbón se encuentra como grancilla y menudos:

**Toma de muestra por tiempo,** se emplea cuando el se halla en movimiento. Consiste en tomar de vez en cuando, a intervalos regulares, una palada de carbón de los cangilones de transporte. Es necesario producir en la muestra la composición granulométrica original del carbón que se estudia.

**Toma de muestra in situ,** se aplica cuando el carbón está almacenado. Cuando se trata de montones de carbón se tomarán paladas de distintos puntos previamente determinados a lo largo de líneas sistemáticas que cubren toda la extensión del depósito. El carbón deberá renovarse con la pala. Cuando se trata de carbón en grandes trozos la toma se hará con martillo y se recogeran fragmentos de distintos trozos.

La preparación de la muestra se lleva a cabo de la siguiente forma:



1.- Los componentes extraños como piedras, pizarras, arcilla, etc., deberán conservarse en la muestra y se separan otros tales como madera, paja, fibras y trozo de hierro.

2.- La muestra deberá representar de 0.5 a 0.25% de la masa total que deba estudiarse, no ser inferior a 200 kg. Cuando se trata de cantidades muy grandes deberá subdividirse.

Para tomar la muestra reducida que ha de ser enviada al laboratorio, se extenderá al carbón sobre un piso duro y limpio y se triturará hasta reducirlo al tamaño de nueces. Ya triturado se mezcla bien con los finos y se extenderá formando un cuadrado; extendiéndolo uniformemente. Se trazan luego dos diagonales y se toman dos partes opuestas. Se continúa luego de la misma manera, mezclando bien y triturando las partes restante para reducir de nuevo la muestra, continuando esta operación hasta reducirla a 5 o 10 kg y el tamaño de los trozos a 0.5 cm como máximo.

Para tomar muestra de briquetas se trocea un gran número tomando de cada una la cuarta parte y cuidando de que los fragmentos escogidos correspondan tanto al interior como a la superficie de la briqueta, hazelo metódicamente. Con éstos se procede del mismo modo que con el carbón. Al final se agrega una briqueta entera para determinar el peso medio, el tamaño y la forma.



CLASIFICACION DE LOS CARBONES POR CALIDADES SEGUN LA ASTM (a)  
C.F. = carbono fijo; M.V. = materia volátil. (1)

Clase	Grupo	Límite de carbono fijo o Kcal/Kg sobre la base --- exento de materia mineral	Propiedades físicas requeridas
I. Antracita	1. Metaantracita 2. Antracita 3. Semiantracita	- C.F. seco $\geq 98\%$ (M.V. seco $\leq 2\%$ ) - $92\% \geq$ C.F. seco $< 98\%$ ( $8\% \geq$ M.V. seco $> 2\%$ ) - $86\% \leq$ C.F. seco $< 92\%$ ( $14\% \geq$ M.V. seco $> 8\%$ )	No se aglomera
II. Bituminosos (d)	1. Carbón bituminoso bajo en volátiles 2. Carbón bituminoso medio - en volátiles 3. Carbón bituminoso A alto en volátiles 4. Carbón bituminoso B alto en volátiles 5. Carbón bituminoso C alto en volátiles	- $78\% \leq$ C.F. seco $< 86\%$ ( $22\% \geq$ M.V. seco $> 14\%$ ) - $69\% \leq$ C.F. seco $< 78\%$ ( $31\% \geq$ M.V. seco $> 22\%$ ) - $69\% >$ C.F. seco $> 31\%$ (M.V. seco $> 31\%$ ) Kcal/kg en húmedo (c) $\geq 7780$ (e) (e) $7200 \leq$ Kcal/kg en húmedo $< 7780$ (e) - $6100 \leq$ kcal/kg en húmedo $< 7200$ (e)	Se aglomera o no se desagrega a la intemperie (f)
III. Subbituminosos	1. Carbón subbituminoso A  2. Carbón subbituminoso B 3. Carbón subbituminoso C	- $6100 \leq$ kcal/kg en húmedo $< 7200$ (e)  - $5270 \leq$ kcal/kg en húmedo $< 6100$ (f) - $4600 \leq$ kcal/kg en húmedo $< 5270$ (e)	Se desagrega a la intemperie y no se aglomera
IV. Lignítica	1. Lignito 2. Carbón pardo (Crown coal)	- Kcal/kg en húmedo $< 4600$ - Kcal/kg en húmedo $< 4600$	Consolidado Sin consolidar

(a) Esta clasificación no incluye algunos carbones que tienen propiedades físicas y químicas no corrientes y que caen dentro de límites de carbono fijo o de Kcal/kg de las calidades bituminosa alta en volátiles y subbituminosa. Todos estos carbones o contienen menos que 48 % de carbono fijo exento de materia mineral o bien tienen más que 600 kcal/kg sobre base exenta de materia mineral.

(b) Si aglomerante, se clasifican en el grupo bajo en volátiles de la clase bituminosa.

(c) Las kcal/kg en húmedo se refieren al carbón que contiene su humedad natural del lecho, pero sin comprender el agua visible sobre la superficie del carbón.

(d) Se reconoce que puede haber variedades que no se apelmazan en cada grupo de la clase bituminosa.

(e) Los carbones que tienen 69 % o más de carbono fijo sobre la base seca exenta de materia mineral se clasifican según el carbono fijo, sin considerar las kcal/kg.

(f) Hay tres variedades de carbón en el grupo de bituminosos C alto en volátiles, que son: variedad 1, que se aglomera y no desagrega a la intemperie; variedad 2, que se aglomera y se desagrega a la intemperie; variedad 3, que no se aglomera y no se desagrega a la intemperie.

### COMBUSTIBLES LIQUIDOS (1)

Los combustibles líquidos en su mayoría son hidrocarburos y consideraciones de orden químico han llevado a incluir en el grupo de los combustibles líquidos todos los hidrocarburos sólidos, como la naftalina, antraceno, parafina, etc.



La diferencia de los combustibles líquidos se deriva fundamentalmente de su constitución química:

1.- Hidrocarburos de constitución cíclica, pobres en hidrógeno. A este grupo pertenecen únicamente los alquitranes de hulla ordinario y todos sus destilados.

2.- Hidrocarburos alifáticos de cadena abierta. A este grupo pertenecen todas las sustancias que se emplean como combustibles líquidos obtenidos del petróleo y además las de los alquitranes de baja temperatura, tales como el alquitrán primario de hulla y los alquitranes de lignitos pardos.

#### PROPIEDADES Y USOS

Para llevar a cabo cualquier investigación sobre un combustible líquido, es necesario estar en posesión de datos exactos acerca de su origen o procedencia.

La utilización de los combustibles líquidos guarda relación con su origen, ya que las tres fracciones principales (ligera, media y pesada) obtenidas de la destilación de la materia prima tienen aplicaciones perfectamente definidas. Estas 3 aplicaciones fundamentales, son las siguientes:

**Carburantes o gasolinas.** Son las fracciones más ligeras que pueden emplearse en motores de explosión con carburador. Hierve a +150 °C; tiene un peso específico entre 0.64 y 0.65.

**Aceites combustibles.** Llamados gasoil o diesel oil empleados como combustibles en los motores de combustión interna que trabajan a presión constante (sin explosión).

Existen 3 clases fundamentales de aceites para motores diesel, cuyo origen y designación son los siguientes:

a) De petróleo; el gasoil, cuya calidades más pesadas se designan como diesel oil.

b) De alquitrán de lignitos: el aceite de alquitran de lignito o aceite de parafina, llamado también gasoil. Es destilado del petróleo bruto entre los 200 y los 300°C. Es de color amarillo oscuro con un peso específico entre 0.86 y 0.89. Una de sus aplicaciones especiales es para el secado superficial de los moldes de arena en verde.

c) De alquitranes de hulla normales: el aceite de alquitrán de hulla. Para motores diesel este se compone de aceite pesado con ligera proporción de aceite de antraceno.

**Aceites para calefacción.** Están compuestos por las fracciones de más elevado punto de ebullición. Las principales clases son las siguientes:

a) De petróleo: el llamado fueloil o aceite combustible. Es un residuo de la destilación del petróleo a 300 °C y es muy usada en los hornos de fundición de metales y aleaciones no férreas en los hornos de reverbero para la producción de hierro colado maleable, en las estufas de secado y para el calentamiento de los calderos de fundir. Ha tenido gran difusión como combustible para barcos.

b) Los aceites combustibles obtenidos del alquitrán de lignito están constituidos por las fracciones más pesadas de dichos aceites de alquitrán.

#### TOMA DE MUESTRAS

Cuando se trata de combustibles líquidos y los suficientemente fluidos se hace la toma de muestra por tiempos o in situ. Para la toma de muestras en depósitos pequeños basta utilizar un tubo de 3 a 4 cm de diámetro y longitud conveniente, provisto de un mecanismo de cierre en su extremidad, que se introduce lentamente en el depósito hasta llegar al fondo. Luego se cierra el tubo y se extrae. El procedimiento se repite varias



veces en distintos puntos del depósito.

Cuando se trata de depósitos muy grandes, con niveles elevados de líquido, la toma de muestra se hace mediante un frasco armado con un enrejado de hierro o utilizando un recipiente de chapa lastrado con plomo. El recipiente se suspende de una cuerda o cable, mientras el tapón que cierra el recipiente va unido a un hilo para poderlo abrir en el momento conveniente. Se toman varias muestras a diferentes alturas uniformemente distribuidas, para lo cual el recipiente se introduce hasta la altura conveniente y se destapa tirando del tapón.

Para tomar muestras de aceites combustibles viscosos, es conveniente calentarlos o proceder por tiempos durante el bombeo o trasvasado.

#### PROPIEDADES FISICAS

**Densidad o peso específico.** Es la característica más sencilla para definir los combustibles líquidos.

Los métodos más exactos para determinar el peso específico son el picnómetro y la balanza analítica. Para fines industriales es suficiente emplear un buen aerómetro graduado en densidades que su escala no sea demasiado amplia, pero es mejor que esté graduado con una escala arbitraria llamada grados API. Esta escala se define por la siguiente fórmula:

$$\text{GRADOS API} = \frac{141.5}{\text{densidad a } 15.56^{\circ}\text{C}/15.56^{\circ}\text{C}} - 131.5$$

La viscosidad. Se determina con un viscosímetro, uno de ellos son el Saybolt Furol o Saybolt Universal. La lectura obtenida es el tiempo en segundos necesario para que pasen 60 cm<sup>3</sup> de aceite a una temperatura constante a través del orificio Furol o Universal por efecto de su propio peso (que disminuye continuamente). Este sólo se usará para aceites viscosos y a la única temperatura estándar de 50 °C. Si el tiempo de paso de la muestra es inferior a 25 segundos a dicha temperatura, debe medirse su viscosidad a 37.8 °C.

Existen otros viscosímetros como el de Engler y el descrito por Ferris.

Punto de inflamabilidad. Se determina de ordinario en crisol abierto. El aparato cerrado de Pensky-Martens es el más exacto y sólo se emplea en casos muy especiales.

El punto de inflamación constituye la medida del riesgo que representa el incendio de un combustible durante el almacenaje y transporte; en cambio, carece de significado a las aplicaciones del combustibles propiamente dichas.

Punto de autoinflamación. Es la temperatura a la cual un combustible líquido se inflama al aire espontáneamente cuando se calienta en contacto con el aire, eliminando toda causa extraña de inflamación. La autoinflamación está influenciada en gran medida por la constitución química del combustible, la extensión de la superficie activa; la presión parcial del oxígeno y por acciones catalíticas ejercidas por las paredes de los recipientes de cualquier clase a temperaturas elevadas.

Punto de solidificación. Es la temperatura a la que el combustible deja de fluir, tiene importancia para el funcionamiento de las bombas y en general para la movilidad del líquido en tuberías, especialmente en invierno.

Pruebas que se le deben hacer a un aceite a su recepción:

- Agua y sedimentos,
- residuo de carbón,



- agua por destilación,
- sedimentos por extracción,
- punto de inflamabilidad,
- cenizas,
- destilación,
- viscosidad.

## COMBUSTIBLES GASEOSOS(1)

Existen diversos combustibles gaseosos tales como:

**Acetileno.** Se usa para corte y soldadura que requiere de alta temperatura, en el alumbrado de pequeñas plantas aisladas y en simples lámparas de "carburo". Este gas forma acetiluros explosivos, especialmente con el cobre.

**Gas de alto horno.** Este es un subproducto de la fusión en el alto horno del mineral de hierro con coque y aire precalentado. Aproximadamente la tercera parte de los gases que salen se utilizan para calentar el aire de soplado en las estufas y el resto se quema.

**Gas azul de agua.** Es subproducto de la interacción del vapor de agua y un combustible carbonáceo sólido altamente calentado. Este combustible se lleva a alta temperatura soplando aire, después de lo cual se interrumpe dicho aire y se inyecta vapor de agua. Se vuelve otra vez a soplar aire para restablecer la temperatura y luego se da nuevamente vapor.

**Gas de hulla.** Se obtiene por destilación destructiva del carbón bituminoso en una retorta cerrada, altamente calentada, de arcilla refractaria o sílice.

**Gas de hornos de coque.** Es un gas que se obtiene mediante la destilación de la hulla. En este proceso se obtienen como subproductos: el coque, el alquitrán, como productos secundarios el amoniaco, la naftalina, el benzol, etc. Se usa en los hornos para tratamientos térmicos, en los de crisol para la fusión de metales, para el secado de los calderos de fundición y para operaciones de precalentamiento.

**Hidrógeno.** Se usa para operaciones de corte y soldadura. Se produce por la oxidación catalítica con vapor de agua del óxido de carbono del gas azul de agua para transformarlo en anhídrido carbónico.

**Gas natural.** Consiste fundamentalmente en una mezcla de hidrocarburos producidos a partir del gas y aceites de yacimientos. Posee unas excelentes características de combustión y se utiliza extensamente como combustible para usos domésticos, comerciales e industriales. Los hidrocarburos que se obtienen del gas natural son principalmente propano, butano y pentano; éstos se venden como gasolina natural o ligera y como gases del petróleo licuados. Estos productos se utilizan principalmente, como aditivos en las gasolinas de refinaria, combustibles para calefacción, componentes para cauchos sintéticos y en numerosos procesos químicos.

A los gases combustibles se les hacen análisis químico de: CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, iluminantes, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, de gases azules, hidrocarburos, inertes, calor de combustión, densidad relativa al aire.

Características sobre la ignición de gases combustibles:

- 1.- Temperatura de combustión o ignición.  
La cual se mide por dos procedimientos:
  - a) Haciendo estallar la mezcla gaseosa por compresión adiabática, y
  - b) Calentando previamente cada una de las corrientes de gas y aire antes de que se mezclen.
- 2.- Temperatura de propagación de la llama.
- 3.- Intensidad de combustión.
- 4.- Temperatura teórica de la llama. Se calcula por el procedimiento de aproximaciones sucesivas.



## METODO PARA DETERMINAR EL PUNTO DE INFLAMACION POR UN DETERMINADOR CERRADO PENSKY-MARTENS(3)

DEFINICION.- El punto de inflamación es la temperatura más baja a la cual el vapor de la muestra arde al aplicarle una flama bajo condiciones especificadas a una presión barométrica de 760 mmHg.

### APARATOS

- 1.- Determinador de inflamabilidad cerrado Pensky - Martens (fig. 1.1)
- 2.- Termómetros: de -7 a 110 °C y de 90 a 370 °C.

### PREPARACION DE LA MUESTRA

Calentar la muestra hasta 16-17°C abajo de su punto de inflamación esperado.

Si la muestra esta turbia o tiene agua libre se debe hacer pasar a través de papel filtro cualitativo seco y si la muestra es viscosa es mejor a través de algodón absorbente seco.

Cuando se trata de muestras que contienen contaminantes volátiles no se deben aplicar estos pasos.

No guardar las muestras en envases de plástico ya que algún material volátil puede difundirse por las paredes del recipiente.

### PROCEDIMIENTO

1.- Antes de iniciar el ensayo, limpiar y secar completamente todas las partes de la copa y de sus accesorios. Llenar la copa con la muestra hasta el nivel indicado por la marca. Coloque la tapa y llévela a la estufa. Introduzca el termómetro. Encienda la flama de ensayo y ajústela a 4 mm de diámetro. Caliente de tal modo que el termómetro registre incrementos de 5 a 6 °C por minuto. Agite de 90 a 120 rpm en dirección descendente.

2.- Aplique la flama cuando la temperatura de la muestra este en el rango de 17 °C a 28 °C menor al punto de inflamación esperado y después a cada elevación de 1 °C para muestras con punto de inflamación igual o menor a 110 °C y cada 2 °C para aquellas que es mayor a 110 °C. La flama de ensayo se aplica por medio del mecanismo de la cubierta el cual controla el obturador y la flama del quemador de tal modo que la flama es bajada dentro del espacio de vapor de la copa 0.5 s a la izquierda y en esa posición para 1 s, y es elevada rápidamente a su posición. No agitar la muestra mientras se aplica la flama de ensayo.

3.- Para las muestras altamente viscosas y con sólidos en suspensión se llevan a una temperatura de 15 ±5 °C ó de 11 °C abajo del punto de inflamación estimado, agitando a 250 ± 10 rpm en dirección descendente, calentar a razón de 1-1.5 °C/min y a diferencia de estas condiciones proceder como se indica en los pasos anteriores.

4.- Registre como punto de inflamación la temperatura del termómetro en el momento de aplicación de la flama que causa una inflamación diferente en el interior de la copa. No confundir el punto de inflamación verdadero con el halo azulado que en algunas veces rodea la flama de ensayo en aplicaciones anteriores al que causa la inflamación real.



## CALCULOS Y REPORTE

1.- Registrar la presión barométrica ambiental del laboratorio en el momento de la prueba. Cuando ésta difiere de 760 mmHg, corregir el punto de inflamación como sigue:

$$\text{Punto de inflamación corregido} = C + 0.033(760 - P)$$

en donde:

C = punto de inflamación observado, °C,  
P = presión barométrica ambiental, mmHg.

Registrar el punto de inflamación aproximando a 0.5°C.

Reporte el punto de inflamación registrado de la muestra como el punto de inflamación de copa cerrada Pensky-Martens.



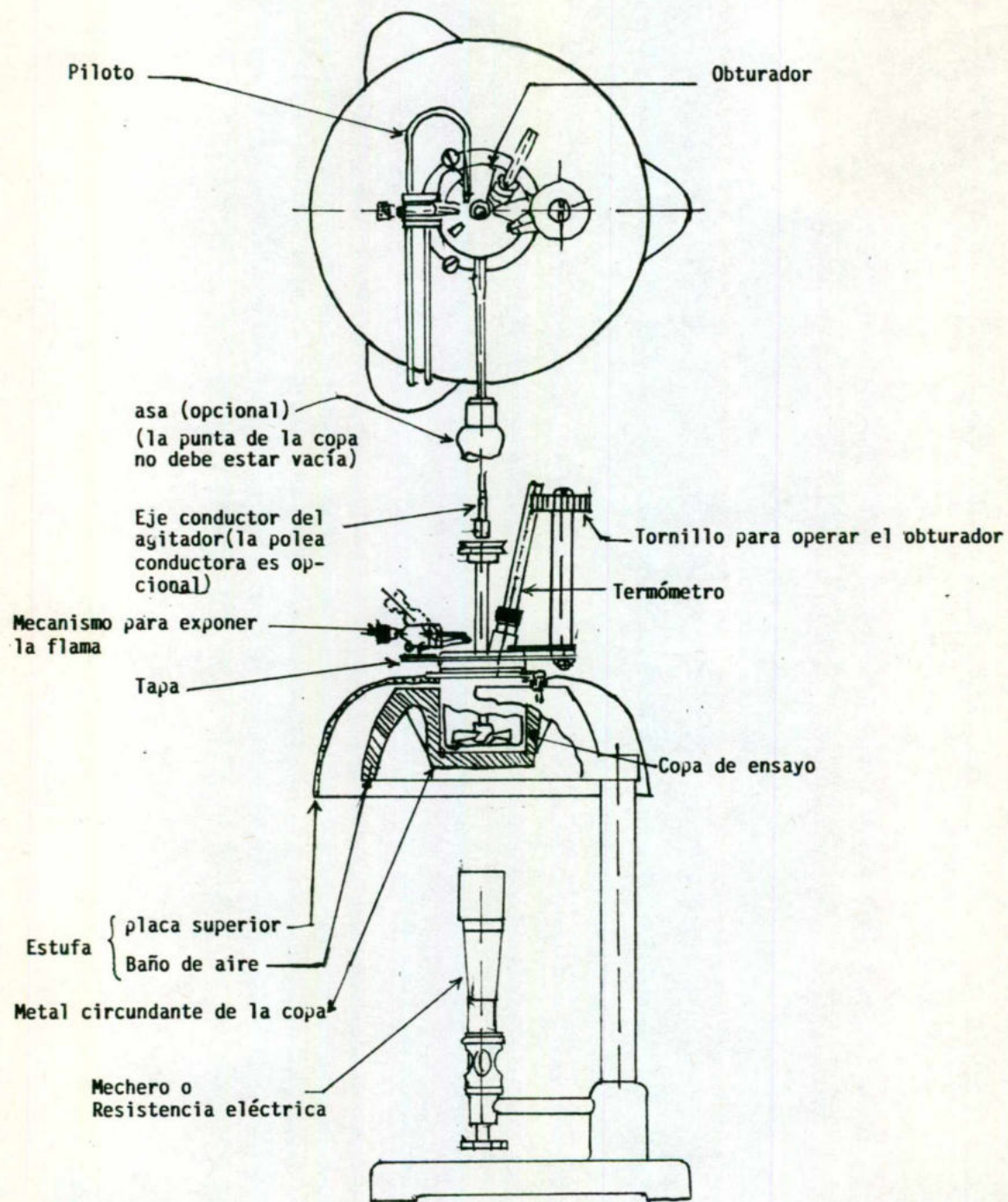


FIGURA 1.1  
 Determinador cerrado Pensky-Martens  
 de punto de inflamación. (3)



## VISCOSIDAD CINEMATICA DE LIQUIDOS TRANSPARENTES Y OPACOS (Y EL CALCULO DE LA VISCOSIDAD DINAMICA) (4)

Este método se usa para la determinar la viscosidad cinemática de productos líquidos del petróleo, transparentes y opacos, por medio de la medición del tiempo que tarda en fluir un volumen de líquido bajo el efecto de la gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado. La viscosidad dinámica se puede obtener multiplicando la viscosidad cinemática por la densidad del líquido.

### APARATOS

- 1.- Viscosímetros de capilar de vidrio calibrados (tabla 1.1).
- 2.- Receptáculo del viscosímetro para facilitar su alineación, lo cual se puede confirmar usando una plomada.
- 3.- Baño y termostato del viscosímetro. Con líquido que cubra más de 20 mm de muestra y no quede al descubierto más de 20 mm.
  - 3.1.- La temperatura se debe controlar en el rango de 15 a 100 °C, si se tiene más de un viscosímetro en el mismo baño la temperatura entre ellos no debe variar más de 0.01 °C.
- 4.- Termómetros, se pueden usar de vidrio líquido estandarizados y con corrección de 0.02 °C.
- 5.- Cronómetro. Se puede usar uno que proporcione lecturas de 0.2 s o mejor y con precisión de  $\pm 0.07\%$  cuando se ensaya en un intervalo de 15 min.

### PROCEDIMIENTO PARA VISCOSIDAD CINEMATICA

- 1.- Los detalles específicos de operación varían para los diferentes tipos de viscosímetros listados en la tabla 1.1. O bien proceder como los pasos siguientes:
- 2.- Mantener la temperatura del baño dentro de  $\pm 0.01$  °C.
  - 2.1.- Determinar el punto de congelamiento continuamente, (puede ser cada semana).
  - 2.2.- Seleccionar un viscosímetro calibrado limpio y seco que tenga un rango que cubra la viscosidad estimada (con un capilar amplio para un líquido muy viscoso y un capilar estrecho para un líquido muy fluido). El tiempo de flujo no deberá ser menor que 200 s.
  - 2.3.- Cuando la temperatura de ensayo está abajo del punto de rocío, los tubos secos deben ser empacados convenientemente con los extremos abiertos del viscosímetro para prevenir la condensación del agua. Para el secado de los tubos el diseño del viscosímetro debe ser el adecuado y no restringir el flujo de la muestra, debido a presiones creadas en el instrumento. A temperaturas menores a 0 °C, esto puede ser conveniente para cambiar la muestra dentro del viscosímetro a temperatura ambiente; permitir que el viscosímetro se enfríe a la temperatura del baño guardando la muestra en el capilar de trabajo para prevenir una acumulación ligera de hielo sobre las paredes del capilar.
  - 2.4.- Reservar viscosímetros sólo para silicones fluidos, fluorocarbones y otros líquidos difíciles de remover con un agente limpiador.
- 3.- Si la muestra contiene partículas sólidas, filtrarla en un tamiz del No. 200.
  - 3.1.- Cuando se usan productos que presentan apariencia de "gel" se debe tener cuidado de que las medidas se hagan a una temperatura lo suficientemente alta para que



los materiales fluyan libremente.

3.2.- La viscosidad del aceite refinado y de vapor saturado, aceite lubricante negro, aceite comestible residual y productos plásticos similares pueden ser afectados por su historial térmico. Seguir el siguiente procedimiento de calentamiento para obtener resultados uniformes para viscosidades abajo de 95 °C:

3.2.1.- Para obtener una muestra representativa, caliente el recipiente original al rededor de 50 °C agitando con una varilla hasta asegurarse de que todo el material plástico esté en solución. Vaciar 100 ml a un matraz Erlenmeyer de 125 ml. Tapar lo con un tapón de corcho o hule. Sumerja el matraz en un baño de agua hirviendo durante 30 min. Mezcle bien, quite la muestra del baño y pásela por un tamiz del No. 200 recibiéndola en el viscosímetro ya en el baño caliente. El ensayo de viscosidad se lleva después de 1 hora de precalentamiento.

4.- Permita que el viscosímetro lleno se quede en el baño durante tiempo suficiente para que alcance la temperatura de ensayo y logre el equilibrio (es suficiente 30 minutos). Después ajuste el volumen de muestra en donde el viscosímetro lo requiera. Con frecuencia se usa un baño para poner muchos viscosímetros. No se debe poner ni quitar algún viscosímetro cuando otros estén en uso.

5.- Use succión (si la muestra no contiene constituyentes volátiles) o presione para ajustar el nivel superior de la muestra hasta alrededor de 5 mm más allá de la primer marca cronometrada. Con la muestra fluyendo libremente mida el tiempo en segundos aproximado a 0.2 s, para que el menisco pase de la primer marca cronometrada a la segunda. Si este tiempo de flujo es menor del mínimo especificado (200 s) seleccione un viscosímetro con un capilar de diámetro más pequeño y repita la operación.

6.- Si dos mediciones concuerdan dentro de 0.2 % use el promedio para calcular la viscosidad cinemática. Además los tiempos de flujo deberán concordar dentro del 0.35%. Si no se obtienen estos resultado, descártelos.

PRECISION. La prueba interlaboratorial se realizó en cinco aceites minerales en un rango de viscosidad cinemática de 3-1200 cst a una temperatura de 38 y 99 °C. Los resultados fueron los siguientes: La diferencia entre resultados de ensayos sucesivos en el mismo equipo y en las mismas condiciones de operación y en el mismo material excedió 0.35 % de su media solamente en un caso de 20.

REPRODUCIBILIDAD.- La diferencia entre dos resultados de ensayos independientes obtenidos por operadores y en laboratorios diferentes en el mismo material, el método excedió 0.70 % de su media solamente en un caso de 20.

#### PROCEDIMIENTO PARA VISCOSIDAD DINAMICA

1.- Determinar la viscosidad cinemática.

2.- Determine la densidad de la muestra, en una aproximación de 0.001 g/ml a la misma temperatura que se mida la viscosidad, de acuerdo con algún método aplicable.

3.- Limpieza del viscosímetro: Limpiarlo entre determinaciones sucesivas, con muchos enjuagues con un solvente completamente miscible con la muestra, enseguida con un solvente completamente volátil. Secar el tubo haciendo pasar una corriente lenta de aire seco a través del viscosímetro durante 2 min o hasta que las últimas trazas de solvente se hayan eliminado.

Limpiar el aparato periódicamente con mezcla crómica para quitar depósitos, enjuagar bien con agua destilada y acetona, secar con aire seco y limpio. Los depósitos orgánicos se pueden quitar por un tratamiento con HCl antes de usar la limpieza ácida, particularmente si se sospecha que haya sales de bario.



## CALCULOS Y REPORTE

Calcular la viscosidad cinemática,  $v$ , del tiempo de flujo medido  $t$  y la constante del instrumento  $C$  por medio de la siguiente ecuación:

$$v = C \cdot t$$

donde:

- $v$  = viscosidad cinemática, cst,
- $C$  = la constante de calibración del viscosímetro, cst/s,
- $t$  = tiempo de flujo, s

Calcule la viscosidad dinámica,  $n$ , de la viscosidad cinemática calculada,  $v$ , y la densidad,  $\delta$ , por medio de la siguiente ecuación:

$$n = \delta \cdot v$$

Donde:

- $n$  = viscosidad dinámica, en cp,
- $\delta$  = densidad, g/cm<sup>3</sup>, a la misma temperatura usada para medir el tiempo de flujo  $t$ , y
- $v$  = viscosidad cinemática, cst.

Reportar los resultados de viscosidad cinemática y dinámica redondeados a una milésima.

TABLA 1.1. (4)

IDENTIFICACION DE VISCOSIMETROS	RANGO, cst
<b>A. Tipo Ostwald para líquidos transparentes:</b>	
1. Rutina Cannon Fenske	0.5 a 20 000
2. Zeitfuchs	0.6 a 3 000
3. SIL	0.6 a 10 000
4. Cannon-Manning Semi-micro	0.4 a 20 000
5. BS/IP tubo-U	0.9 a 10 000
6. BS/I tubo-U miniatura	0.2 a 100
7. Pinkevitch	0.6 a 17 000
<b>B. Tipo Nivel suspendido para líquidos transparentes:</b>	
1. Ubbelohde	0.3 a 100 000
2. FitzSimons	0.6 a 1 200
3. Atlantic	0.75 a 5 000
4. Cannon-Ubbelohde, dilución Cannon Ubbelohde	0.5 a 100 000
5. Semi-micro Cannon-Ubbelohde	0.4 a 20 000
6. BS/IP nivel suspendido	3.5 a 100 000
7. BS/IP nivel suspendido, forma reducida	1.05 a 10 000
8. BS/IP nivel suspendido miniatura	0.6 a 3 000
<b>C. Tipo flujo invertido para líquidos transparentes y opacos:</b>	
1. Brazo transversal Zeitfuchs	0.6 a 100 000
2. Cannon-Fenske Opaco	0.4 a 20 000
3. Lantz-Zeitfuchs	60 a 100 000
4. BS/IP tubo U flujo invertido	0.6 a 300 000



## GRAVEDAD API DEL PETROLEO CRUDO Y DE SUS PRODUCTOS(5)

Este método se usa para determinar la gravedad API por medio de un hidrómetro de vidrio en el petróleo crudo y en sus productos en estado líquido y con presión de vapor Reid de 1345 mmHg o menor. Las gravedades son determinadas a 15.56 °C, o convertidas en valores a 15.56 °C.

### RESUMEN DEL METODO

a) El método está basado en el principio de que la gravedad de un líquido varía directamente con la profundidad de inmersión de un cuerpo flotante en él. El cuerpo flotante, el cual está graduado en unidades de gravedad API en este método es llamado hidrómetro API.

b) La gravedad API se lee observando la escala vertical del hidrómetro después de que ha alcanzado la temperatura de equilibrio, tomando la graduación más próxima que se intersecta con la superficie del líquido.

### DEFINICION

La gravedad es definida como sigue:

$$\text{Grados API} = 141.5 / (\text{densidad a } 15.56^{\circ}\text{C} / 15.56^{\circ}\text{C}) - 131.5$$

### APARATOS

- a) Hidrómetros de vidrio, graduados en grados API como estan listados en la tabla 1.2.
- b) Termómetros de rango de  $-20.56^{\circ}\text{C}$  a  $+ 101.67^{\circ}\text{C}$ .
- c) Probeta Hidrométrica, el cual puede ser de metal, de vidrio claro o plástico.

### PROCEDIMIENTO

1.- Para el ensayo de referencia se debe usar la longitud de forma plana del hidrómetro (1H a 10H). Para ensayos de campo, se pueden usar los termohidrómetro.

2.- Ajustar la temperatura de la muestra de acuerdo con la tabla 1.3. La probeta hidrométrica deberá estar aproximadamente a la misma temperatura que la muestra para el ensayo.

3.- Transferir la muestra a la probeta hidrométrica evitando la formación de burbujas de aire y la evaporación de los constituyentes más volátiles de algunas muestras (que en ocasiones se transfieren por sifoneo). Quite algunas burbujas de aire que se hayan formado, rompiéndolas con un papel filtro cuando ya se encuentran en la superficie. Coloque la probeta con la muestra en una posición vertical en un lugar libre de corrientes de aire. Durante el ensayo la temperatura del medio no deberá variar más de  $2.8^{\circ}\text{C}$ .

4.- Cuando la muestra se haya estabilizado introduzca en ella suavemente el hidrómetro (sumergiendo aproximadamente 2 divisiones) y enseguida suéltelo, mantenga el resto del vástago seco. Con muestras de baja viscosidad, se lleva a reposo el hidrómetro dándole un ligero giro al soltarlo y luego dejarlo flotar libremente.

Permítale el tiempo suficiente para que el hidrómetro llegue a quietud completa y para que todas las burbujas de aire lleguen a la superficie. Esto es necesario particularmente en el caso de las muestras más viscosas.



5.- Cuando el hidrómetro haya alcanzado su reposo, flotando libremente y la temperatura de la muestra no varíe más de 0.1 °C, leer en la escala del hidrómetro y tomar el valor que encuentre en la intercepción de éste con la superficie del líquido.

6.- Para hacer una lectura con líquido no transparente observe (fig. 1.2) la elevación de la superficie principal en la escala del hidrómetro, colocando el ojo ligeramente arriba de la superficie plana del líquido. Estas lecturas requieren de una corrección y se determina para cada hidrómetro en particular observando la lectura en condiciones semejantes en un líquido transparente de tensión superficial similar al de la muestra.

7.- Observe la temperatura de la muestra (registrándola aproximando a 0.1°C) antes y después de la observación del valor de gravedad, esto se hace agitando completa pero cuidadosamente con el termómetro. Dichas temperaturas no deben diferir más de 0.5°C. El promedio de antes y después se registra como la temperatura del ensayo.

**CALCULOS**

(a) Cuando hayan sido observadas las gravedades en líquidos opacos usando el procedimiento descrito anteriormente (paso 6), reste la corrección de la lectura observada en el hidrómetro.

**REPORTE**

Reporte las lecturas del hidrómetro corregidas en grados API (°API) o como gravedad API.

REPETIBILIDAD. La diferencia entre resultados sucesivos obtenidos por un mismo operador con un mismo equipo bajo condiciones de operación constantes y en un mismo material, usada la técnica en condiciones normales y correctas, excedió 0.2° API solamente en un caso de veinte.

REPRODUCIBILIDAD. La diferencia entre 2 resultados independientes obtenidos por diferentes analistas, en laboratorios diferentes, en el mismo material y con operación correcta del método, excedió solamente 0.5° API solamente en un caso de veinte.

TABLA 1.2 (5)  
HIDROMETROS GRADUADOS (GRADOS API)

DESIGNACION	T I P O	RANGO EN GRADOS API		ESCALA	
		Serie total	cada unidad	División	Error
1H a 10H	Forma largo ordinario	-1 a 101	12	0.1	0.1
21H a 40H	Forma corto ordinario	0 a 101	6	0.1	0.2
51H a 60H	Termohidrómetro	-1 a 101	12	0.1	0.1
71H a 74H	Termohidrómetro	-1 a 41	12	0.1	0.1
*	Termohidrómetro	15 a 51	8		

\* Existen termohidrómetros con rango de 8 grados.



TABLA 1.3 (5)  
CONDICIONES LIMITE Y TEMPERATURA DE ENSAYO

TIPO DE MUESTRA	LIMITE DE GRAVEDAD	LIMITES DE PUNTO DE EBULLICION INICIAL.	OTROS LIMITES	TEMPERATURA DE ENSAYO
Altamente volátil	Menor que 70°API			Enfriar a 2°C o menos en el recipiente original cerrado.
Moderadamente volátil	Mayor que 70°API	Abajo de 120°C		Enfriar a 18°C o menos en el recipiente original cerrado.
Moderadamente volátil y viscoso	Mayor que 70°API	Abajo de 120°C	También alta viscosidad a 18°C	Calentar lo mínimo para que sea lo suficiente fluída.
No volátil	Mayor que 70°API	Arriba de 120°C		Es conveniente a cualquier temperatura entre -18 y 90°C.
Mezclas de productos no del petróleo o esencialmente hidrocarburos puros.				15.56 ± 0.1°C



LECTURA EN ESCALA DE HIDROMETRO  
PARA LIQUIDOS TRANSPARENTES

LECTURA EN ESCALA DE HIDROMETRO  
PARA FLUIDOS OPACOS

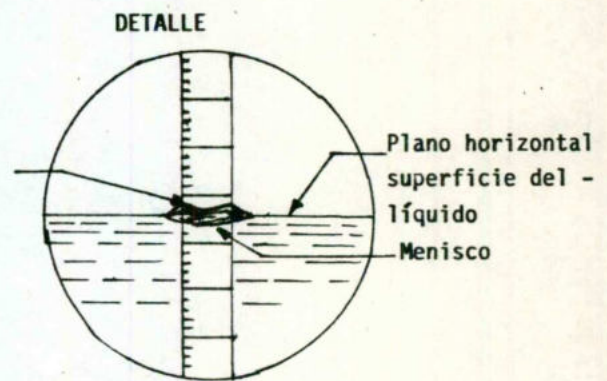
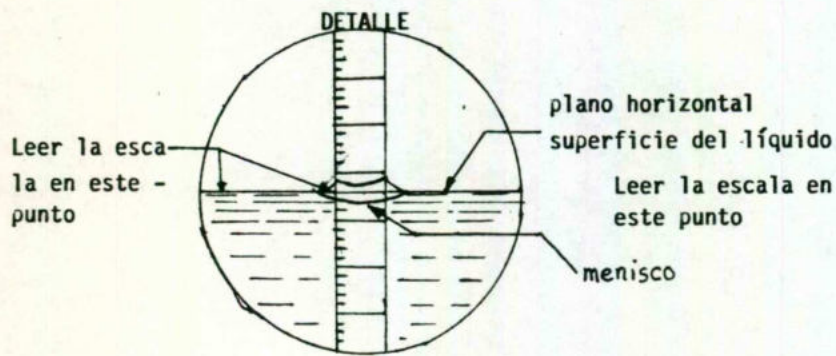
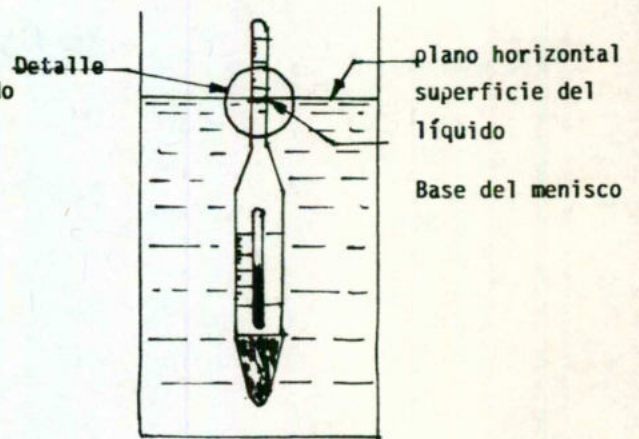
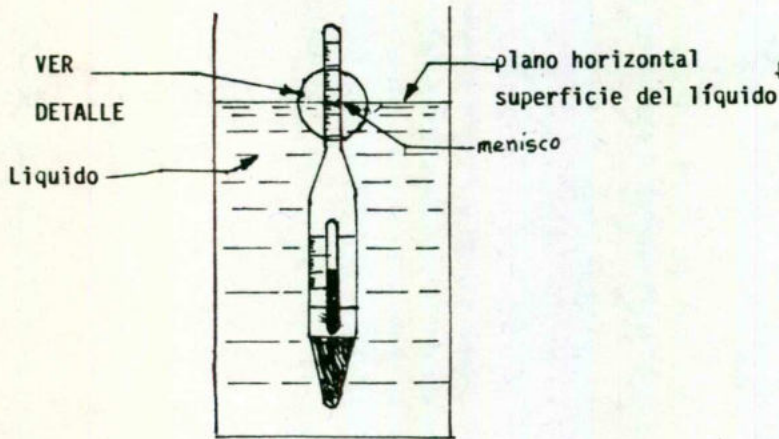


FIGURA 1.2 (5)



## VISCOSIDAD SAYBOLT (6)

### DEFINICION

a) Viscosidad Saybolt Universal.- Es el tiempo en segundos que tarda en fluir 60 ml de muestra por un orificio Universal calibrado bajo condiciones especificadas.

b) Viscosidad Saybolt Furol.- Es el tiempo en segundos que tarda en fluir una muestra de 60 ml a través de un orificio Furol calibrado bajo condiciones específicas. La viscosidad Furol es aproximadamente un décimo de la viscosidad Universal y se recomienda para aquellos productos del petróleo que tienen viscosidades mayores que 1000 s (Universal Saybolt) tal como aceites combustibles y otros materiales residuales.

### APARATOS

- a) Viscosímetro y baño Saybolt, se presenta en la fig. 1.3.
- b) Tubo aislado como se muestra en la fig. 1.4.
- c) Soporte para el termómetro como en la fig. 1.5.
- d) Embudo filtrador, como se muestra en la fig. 1.6.
- e) Matraz receptor como se muestra en la fig. 1.7.
- f) Cronómetro, graduado en décimas de segundo y con exactitud dentro de 0.1%.
- g) Termómetros para viscosidad Saybolt ASTM (tabla 1.4).
- h) Termómetros para el baño.

### PREPARACION DE APARATOS

a) Se usa el orificio Universal para materiales lubricantes y destilados con tiempos de flujo entre 32 y 1000 s. Este se usa a 21.1, 37.8, 54.4 y 98.9°C.

b) Se usa el orificio Furol para materiales residuales con tiempos de flujo mayores que 25 s y a 25, 37.8, 50 y 98.8°C.

c) Coloque el viscosímetro y el baño en un lugar libre de corrientes de aire, de cambios rápidos de temperatura ambiental, de contaminación por polvo o vapores durante el ensayo.

d) Las determinaciones de viscosidad no se deberán hacer a temperaturas por debajo del punto de rocío de la atmósfera. La temperatura ambiente mayor de 37.8°C no introduce errores mayores del 1%. Para ensayos de estandarización y de referencia, la temperatura ambiente se deberá mantener entre 20 y 30 °C.

e) Llenar el baño en un mínimo de 6.35 mm arriba del borde de sobreflujo del viscosímetro. La tabla 1.5 lista los medios del baño recomendados para cada temperatura.

f) Proporcionar una agitación adecuada y controlar la temperatura de ensayo del baño en  $\pm 0.03^\circ\text{C}$ .

g) Limpiar los viscosímetros con un solvente no tóxico y después eliminarlo.

### CALIBRACION DEL VISCOSIMETRO

a) Calibrar el viscosímetro Universal Saybolt en intervalos periódicos, midiendo el tiempo de flujo de un estándar apropiado a 37.8°C.

b) El tiempo de flujo deberá ser igual al valor de viscosidad Saybolt certificado. Si el tiempo de flujo difiere del valor certificado por más de 0.2 %, calcular un factor de corrección, F, para el viscosímetro como sigue:

Donde:



$$F = \frac{V}{t}$$

V = Viscosidad Saybolt del estándar certificado, y  
t = Tiempo de flujo a 37.8 °C, en s

El factor de corrección F se aplica a todos los niveles de viscosidad y para todas las temperaturas, con calibración basada en una viscosidad estándar de flujo entre 200 y 600 s.

c) Calibrar el viscosímetro Furol Saybolt a 50 °C del modo anterior, usando un estándar de viscosidad de flujo mínimo de 90 s.

d) No usar como referencia viscosímetros u orificios con correcciones mayores del 1%.

#### PROCEDIMIENTO

a) Si la temperatura de ensayo es superior a la ambiente, este se facilita por el calentamiento de la muestra por no más de 1.7 °C arriba de la temperatura de ensayo. No calentar la muestra cerca de 27.8 °C de su punto de inflamación, porque se puede alterar su composición.

b) Introduzca un tapón de corcho a la cámara de aire en el fondo del viscosímetro que tenga un hilo unido para poderlo quitar fácilmente. El corcho debe estar lo bastante ajustado para prevenir el escape de aire, lo cual se demuestra por la ausencia de aceite en el corcho cuando es retirado.

c) Filtrar la muestra a través de una malla No. 100, recibiendo el filtrado en el viscosímetro hasta que el nivel este arriba del borde de sobreflujo.

d) Agitar la muestra hasta que su temperatura permanezca constante dentro de 0.03°C de la temperatura de ensayo durante 1 min de movimiento continuo. Mover con el termómetro para viscosidad equipado con un soporte para termómetro. Usar movimiento circular de 30 a 50 rpm.

No ajustar la temperatura por inmersión de cuerpos calientes o fríos en la muestra.

e) Retirar el termómetro de la muestra. Rápidamente quitar muestra succionando con el tubo retirador (fig. 1.4) hasta que su nivel quede abajo del borde de sobreflujo, hacer esto sin tocar el borde con el tubo.

f) Colocar el matraz receptor (fig. 1.7) en el fondo del viscosímetro para recibir la muestra. La marca del matraz debe estar entre 10 y 13 cm del fondo del viscosímetro.

g) Quitar el corcho del viscosímetro usando el cordón atado. En este instante se empieza a tomar el tiempo. Parar el cronometro cuando el fondo del menisco alcance la graduación del matraz. Registre el tiempo de flujo en segundos.

#### CALCULOS Y REPORTE

1.- Multiplique el tiempo de flujo por el factor de calibración para el viscosímetro que se uso.

2.- Reporte el tiempo corregido en segundos como viscosidad Saybolt Universal o Saybolt Furol de la muestra a la temperatura en que se haya ensayado.

3.- Reporte los valores abajo de 200 segundos aproximando hasta 0.1 segundo. Y todos los valores mayores a 200 aproximarlos al entero.



TABLA 1.4 (6)  
TERMOMETROS ASTM PARA VISCOSIDAD SAYBOLT

Temperatura estandar de ensayo °C	Rango de temperatura °C	Subdivisiones °C	No. ASTM de termómetro
21.1	19 a 27	0.1	17C
25	19 a 27	0.1	17C
37.8	34 a 42	0.1	18C
50	49 a 57	0.1	19C
54.4	49 a 57	0.1	19C
60	57 a 65	0.1	20C
82.2	79 a 87	0.1	21C
98.9	95 a 103	0.1	22C

TABLA 1.5 (6)  
TEMPERATURA PARA EL BAÑO DE ENSAYO

T de ensayo estandar °C	Medio recomendado para el baño	Variación máx. de T °C	Precisión
21.1	Agua	±0.06	±0.05
25	Agua	±0.06	±0.05
37.8	Agua o aceite de viscosidad de 50 a 70 segundos S.U. a 37.8°C	+0.14	±0.05
50	Agua o aceite de viscosidad de 120 a 150 segundos S.U. a 37.8°C	+0.19	±0.05
54.4	Agua o aceite de viscosidad de 120 a 150 segundos S.U. a 37.8°C	+0.28	±0.05
60	Agua o aceite de viscosidad de 120 a 150 segundos S.U. a 37.8°C	+0.56	±0.1
82.2	Agua o aceite de viscosidad de 330 a 370 segundos S.U. a 37.8°C	+0.83	±0.1
98.9	Aceite de viscosidad de 330 a 370 segundos S.U. a 37.8°C	+1.11	±0.1

S.U.= Saybolt Universal



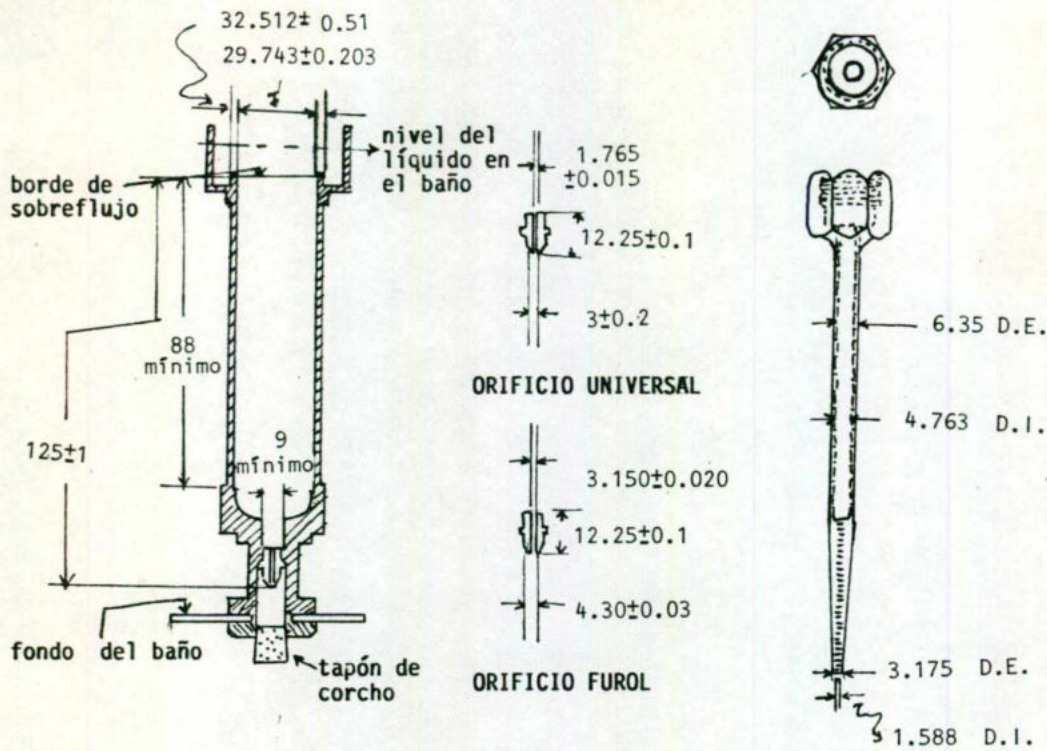
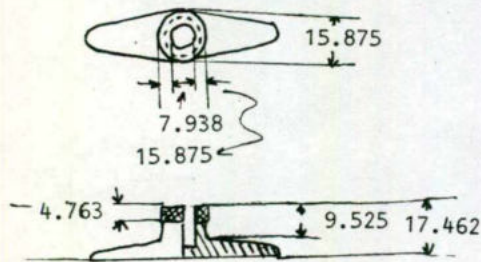


FIGURA 1.3  
Viscosímetro Saybolt con orificio Universal  
y Furol (Todas las dimensiones en mm) (6)

FIGURA 1.4  
Tubo retirador para  
usarse con el viscosímetro Saybolt  
(Todas las dimensiones en mm) (6)



Dimensiones en mm  
FIGURA 1.5 (6)

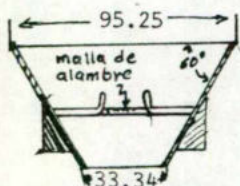


FIGURA 1.6  
Embudo con filtro para usar con el  
Viscosímetro Saybolt  
(Todas las dimensiones en mm)(6)

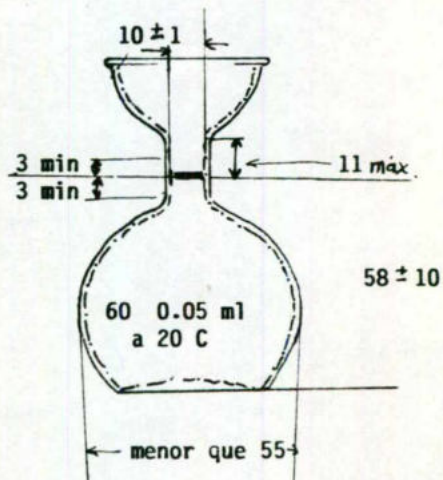


FIGURA 1.7  
Matraz receptor  
(Todas las dimensiones en mm)(6)



## METODO ESTANDAR PARA LA DESTILACION DE PRODUCTOS DEL PETROLEO (7)

Este método se usa para la destilación de gasolinas para motor, gasolinas para aviación, combustibles para turbina de aviación de punto de ebullición especial, kerosenos, aceites gaseosos (gas oils), aceites combustibles destilados y productos del petróleo similares.

### APARATOS

- a) Matraces A o B como se presenta en la figura 1.10.
- b) Condensador y baño de enfriamiento, fig. 1.8 y 1.9.
- c) Protector, fig. 1.9.
- d) Calentador, fig. 1.8 y 1.9.
- e) Soporte para matraz fig. 1.9.
- f) Probeta de 100 ml.
- g) Termómetro. Termómetros ASTM 7C y 8C de rango de  $-2^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$  o termómetros IP 5C y 6C de acuerdo con las especificaciones de los termómetros estándar.

### MUESTRA

a) En el caso de que algún producto tenga una presión de vapor Reid de 491 mmHg o mayor, enfriar el frasco de la muestra a el rango de temperatura indicada en la tabla 1.6 para la medición de la carga de destilación. Tomar la muestra con el frasco enfriado previamente, de preferencia por inmersión de éste en el líquido, cuando sea posible, y desechar la primera muestra. Cuando no es posible la inmersión, la muestra se deberá tomar de tal modo que haya la mínima agitación. Cierre el frasco inmediatamente con un tapón bien ajustado, y coloquelo en baño de hielo o en un refrigerador que mantenga la muestra a una temperatura que no exceda  $15^{\circ}\text{C}$ .

b) Las muestras de materiales que evidentemente contienen agua no son adecuadas para el ensayo. Si la muestra no está seca, y el punto de ebullición inicial es menor de  $66^{\circ}\text{C}$ , obtener alguna otra muestra que esté libre de agua suspendida. Si el punto de ebullición inicial es mayor de  $66^{\circ}\text{C}$ , agitar la muestra con sulfato de sodio anhidro u otro agente desecante adecuado y después sepárelo por decantación.

### PREPARACION DE APARATOS

a) Referirse a la tabla 1.6 y seleccionar el matraz, soporte del matraz, y el termómetro, los cuales son necesarios para probar la muestra. Llevar a la temperatura respectiva el matraz, el termómetro, la probeta, el soporte del matraz, y compararla a el valor requerido para iniciar el ensayo.

b) Llenar el refrigerante con algún enfriador no inflamable el cual sea adecuado para la temperatura requerida por la tabla 1.6, como hielo picado, agua, salmuera o solución de glicol etílico. Si se usa hielo picado y agua es necesario agitar el agua o soplar aire, para mantener la temperatura del baño del condensador durante el ensayo.

Similarmente, hacer alguna provisión para que la temperatura del baño de alrededor de la probeta permanezca dentro de los límites mencionados.

c) Eliminar algún líquido residual que quede en el tubo condensador limpiándolo con un paño blando que no contenga lino, atando dicho paño a un alambre de cobre o a un cordón.

d) Llevar la muestra a la temperatura indicada en la tabla 1.6. Medir 100 ml de la muestra en una probeta y transferirla a el matraz de destilación, teniendo cuidado de que no se vaya nada de la muestra a través del tubo de vapor.



e) Ajustar el termómetro al cuello del matraz, ayudándose de un tapón de corcho de modo que el bulbo del termómetro quede en el cuello del matraz al nivel del tubo de vapor.

f) Colocar el matraz de destilación en su soporte; y usando un tapón de corcho ajustar bien el tubo de vapor a el tubo condensador. Ajustar el matraz de modo que quede en posición vertical, y el tubo de vapor debe quedar a una distancia de 25 a 50 mm del tubo condensador.

g) Colocar dentro de un baño la probeta que fue usada para medir la muestra, sin secar y colóquela en el extremo inferior del tubo condensador, e introdúzcalo en la probeta un mínimo de 25 mm, pero no abajo de la marca de 100 ml. Cubrir bien la probeta con una pieza de papel secante, o de un material similar, pesado debidamente, la cual ha sido cortada de modo que se ajuste exactamente al tubo condensador. Mantener el nivel del baño alrededor de la probeta en la marca de 100 ml como mínimo.

h) Registre la presión barométrica del lugar y proceda con la destilación, como se indica a continuación.

#### PROCEDIMIENTO

1.- Aplicar calor al matraz de destilación. El calentamiento de éste debe ser regulado de modo que el intervalo de tiempo entre la primera aplicación de calor y el punto inicial de ebullición no exceda el límite indicado.

2.- Inmediatamente después de observar el punto de ebullición inicial, mueva la probeta hasta que la punta del tubo condensador toque su pared interior. Continúe regulando el calentamiento hasta que la proporción de condensado recibido en la probeta sea uniforme y dentro de los límites indicados en la tabla 1.6.

3.- Durante el intervalo del punto inicial de ebullición y el final de la destilación, observe y registre las lecturas del termómetro a los porcentajes de recuperado prescritos, o los porcentajes recuperados a las temperaturas prescritas, o ambos. Registrar los volúmenes y las lecturas del termómetro.

4.- Si se observa ya una temperatura de 370°C o un punto de descomposición, interrumpa el calentamiento y después continúe con el procedimiento descrito en el paso 7. De otro modo, proceder como se indica en el paso No. 5.

5.- Cuando el residuo de líquido en el matraz es aproximadamente 5 ml, haga un ajuste final de calor, si es necesario, de modo que el tiempo del punto final satisfaga los 5 ml de residuo de líquido en el matraz de acuerdo a los requerimientos dados en la tabla 1.6. Si estas condiciones no son satisfechas, repetir el ensayo, con las modificaciones apropiadas para el ajuste del calor final.

6.- Observe y registre el punto final (punto final de ebullición) o el punto seco, o ambos, como se requiera, e interrumpa el calentamiento.

En el punto final observe si todo el líquido ha sido evaporado del fondo del matraz. Si no es así, incluya una nota de este hecho en el reporte.

7.- Mientras el tubo condensador siga escurriendo en la probeta, observe el volumen de condensado en intervalos de 2 minutos hasta que dos observaciones sucesivas coincidan. Mida este volumen exactamente y regístrelo, como el porcentaje de recuperado. Si la destilación fue interrumpida previamente bajo las condiciones dadas en el paso 4, deducir el porcentaje recuperado de 100, reporte esta diferencia como "el porcentaje de residuo o pérdida", y omita el procedimiento dado en el paso 8 y 9.

8.- Después de enfriar el matraz, vaciar su contenido en el recuperado de la probeta y permitirle que escurra todo de las paredes. Registrar este volumen como porcentaje total de recuperación.



9.- Hacer la diferencia de 100 menos el porcentaje total de recuperación para obtener el porcentaje de pérdida.

#### CALCULOS Y REPORTE

a) Para cada ensayo calcular y reportar cualquier dato que se solicite en la especificación, y en el caso de que no la haya registrar el punto inicial de ebullición, el punto final de ebullición o de sequedad, o ambos, y la lectura del termómetro al 5% y 95% de recuperado y a cada múltiplo de 10 % de recuperado (10 a 90).

b) Reportar todos los porcentajes aproximando hasta 0.5, las lecturas del termómetro a 0.5 °C, y la presión barométrica a 1 mmHg.

c) Cuando se ensaya con combustibles para turbina de avión y productos similares, se pueden usar termómetros ASTM de 7C o termómetros IP 5C en lugar de los ASTM 8C o IP 6C debido a que éstos son obsoletos por el corcho. En cualquiera de los casos se debe indicar con cuál se hizo.

d) Cuando por especificaciones se requiere de la presión barométrica corregida a 760 mmHg, obtenerla para cada lectura de temperatura por medio de la ecuación de Sydney Young como está dada abajo, o por el uso de la tabla 1.7. Después de la corrección redondear cada resultado al 0.5 °C, y use todas las lecturas corregidas en los cálculos posteriores y en el reporte.

Para lecturas en grados centígrados:

$$C_c = 0.00012(760 - P)(273 + t_c)$$

$C_c$  = Es la corrección adicionada algebraicamente al valor observado en el termómetro  $t_c$ . Las aproximaciones convenientes de estas correcciones están dadas en el tabla 1.7.

$P$  = La presión barométrica, en mmHg, prevaleciente en el momento del ensayo.

e) Se requiere de los siguientes datos para hacer el reporte: punto inicial de ebullición, punto seco, punto final de ebullición, punto de descomposición, % de recuperación, % total de recuperación y todos los pares de valores de porcentajes recuperados y su correspondiente lectura de temperatura. El porcentaje de pérdida y el porcentaje de residuo.

f) Es conveniente basar el reporte en una relación entre las lecturas del termómetro y los porcentajes evaporados en el caso de que la muestra sea una gasolina, o algún otro producto clasificado en el grupo 1 de la tabla 1.6, o en el cual el porcentaje de pérdida sea mayor que 2.0. Por otra parte, el reporte puede basarse en la relación entre lecturas del termómetro y porcentajes evaporados o recuperados. Cada reporte debe indicar claramente cuál base ha sido usada.

g) Reportar los porcentajes evaporados a las temperaturas prescritas, agregar el porcentaje de pérdida a cada uno de los porcentajes recuperados y reportar estos resultados como el porcentaje evaporado.

h) Reportar las lecturas del termómetro a los porcentajes evaporados prescritos, usar cualquiera de los dos procedimientos siguientes e indicar en el reporte cuando se ha usado el procedimiento gráfico o el aritmético.

**Procedimiento gráfico.** Usando papel cuadriculado graficar cada lectura del termómetro (ya corregida si se solicita) su correspondiente porcentaje de recuperado. Graficar el punto inicial de ebullición 0% de recuperado. Conectar los puntos. Deducir la pérdida de destilación para cada porcentaje de evaporado prescrito, obtener en orden los porcentajes de recuperado correspondientes, y tomar de la gráfica las lecturas del



termómetro correspondientes al porcentaje de recuperado (los valores aritméticos son afectados en donde la curva deja de ser lineal). Los valores obtenidos por la interpolación gráfica son afectados por la gráfica dependiendo del cuidado con que se haya hecho.

**Procedimiento aritmético.** Deducir la pérdida por destilación de cada porcentaje evaporado prescrito en orden para obtener el porcentaje correspondiente recuperado. Calcular cada lectura del termómetro como sigue:

$$T = T_1 + \frac{(T_H - T_L)(R - R_L)}{R_H - R_L}$$

Donde:

- T= La lectura de temperatura a el porcentaje de evaporado prescrito,
- R= porcentaje recuperado correspondiente a el porcentaje evaporado prescrito,
- R<sub>H</sub>= porcentaje recuperado adyacente y menor que R en el cual una lectura de termómetro T<sub>H</sub> fue anotada, y
- R<sub>L</sub>= porcentaje recuperado adyacente y menor que R en el cual una lectura de termómetro T<sub>L</sub> fue anotada,

i) Si una especificación incluye un porcentaje máximo de pérdida o un porcentaje mínimo de recuperación, o ambos, la pérdida deberá ser corregida a presión atmosférica de 760 mmHg, de acuerdo a la ecuación de abajo. El porcentaje de recuperación corregido correspondiente es calculado en base a que éste es mayor que la recuperación actual por la misma cantidad como la pérdida corregida es mayor que la pérdida actual. Cualquiera de las dos o ambos datos corregidos deberán ser designados, e incluidos en el reporte, con el propósito de juzgar el cumplimiento con las especificaciones.

$$Pérdida\ corregida = AL + B$$

Donde:

- L = El porcentaje de pérdida calculado de los datos del ensayo, y
- A y B = Constantes numéricas, valores que dependen de la presión barométrica prevaleciente. Estas constantes son listadas en la tabla 1.8, en relación con la presión prevaleciente.



TABLA 1.6. CONDICIONES DE ENSAYO. (7)

	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
<p>Características de la muestra:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Presión de vapor a 37.8°C, en mmHg (ASTM D 323; IP 69 ó IP 171)</li> <li>- Destilación</li> <li>- Punto de ebullición inicial, en °C</li> <li>- Punto final, en °C</li> </ul>	<p>mayor o igual a 491</p> <p>-----</p> <p>250 ó menor</p>	<p>menor a 491</p> <p>-----</p> <p>250 o menor</p>	<p>menor a 491</p> <p>100 o menor</p> <p>arriba de 250</p>	<p>menor a 491</p> <p>alrededor de 100</p> <p>arriba de 250</p>
<p>Preparación de aparatos:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Número de termómetro ASTM</li> <li>- Número de termómetro IP</li> <li>- Diámetro del soporte del matraz, en mm</li> </ul>	<p>bajo; 7C</p> <p>5C</p> <p>32</p>	<p>bajo; 7C</p> <p>5C</p> <p>32</p>	<p>bajo; 7C</p> <p>5C</p> <p>50</p>	<p>alto; 8C</p> <p>6C</p> <p>50</p>
<p>Temperatura de inicio del ensayo:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Matraz y termómetro, en °C</li> <li>- Soporte y protector, en °C</li> <li>- Probeta y muestra, en °C</li> </ul>	<p>13 a 18</p> <p>no mayor a la ambiente</p> <p>13 a 18</p>	<p>13 a 18</p> <p>no mayor a la ambiente</p> <p>13 a 18</p>	<p>13 a 18</p> <p>no mayor a la ambiente</p> <p>13 a 18</p>	<p>No mayor a la ambiente</p> <p>-----</p> <p>13 a la ambiente</p>
<p>Matraces a utilizar</p>	A (100 ml)	A (100 ml)	B (125 ml)	B (125 ml)
<p>Condiciones durante el procedimiento:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura del baño condensador, en °C</li> <li>- Temperatura del baño alrededor de la probeta receptora del -- destilado, en °C</li> </ul>	<p>0 a 1</p> <p>13 a 18</p>	<p>0 a 4</p> <p>13 a 18</p>	<p>0 a 4</p> <p>13 a 18</p>	<p>0 a 60</p> <p>± 3°C de la temperatura inicial de la muestra</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiempo desde la primera aplicación de calor hasta el punto -- inicial de ebullición, min</li> <li>- Tiempo desde el punto inicial ebullición hasta el 5% de recuperación, s</li> <li>- Velocidad promedio desde el 5 % de recuperación hasta 5 ml de residuo en el matraz, en ml/min</li> <li>- Tiempo desde 5 ml de residuo hasta el punto final, en min</li> </ul>	<p>5 a 10</p> <p>60 a 75</p> <p>4 a 5</p> <p>3 a 5</p>	<p>5 a 10</p> <p>60 a 75</p> <p>4 a 5</p> <p>3 a 5</p>	<p>5 a 10</p> <p>-----</p> <p>4 a 5</p> <p>5 máx.</p>	<p>5 a 15</p> <p>-----</p> <p>4 a 5</p> <p>5 máx.</p>



TABLA 1.7. CORRECCIONES APROXIMADAS DE LECTURAS DE TERMOMETROS (7)

Rango de temperatura °C	Corrección* por 10 mm de diferencia en presión °C
10 a 30	0.35
30 a 50	0.38
50 a 70	0.40
70 a 90	0.42
90 a 110	0.45
110 a 130	0.47
130 a 150	0.50
150 a 170	0.52
170 a 190	0.54
190 a 210	0.57
210 a 230	0.59
230 a 250	0.62
250 a 270	0.64
270 a 290	0.66
290 a 310	0.69
310 a 330	0.71
330 a 350	0.74
350 a 370	0.76
370 a 390	0.78
390 a 410	0.81

\* Para sumarse en el caso de presiones menores de 760 mmHg y restado en presiones mayores a 760 mmHg.

TABLA 1.8  
VALORES DE LAS CONSTANTES "A" Y "B" USADAS PARA OBTENER LA PERDIDA  
DE DESTILACION CORREGIDA. (7)

Presión barométrica observada en mmHg	A	B
560	0.231	0.384
570	0.240	0.380
580	0.250	0.375
590	0.261	0.369
600	0.273	0.363
610	0.286	0.357
620	0.300	0.350
630	0.316	0.342
640	0.333	0.333
650	0.353	0.323
660	0.375	0.312
670	0.400	0.300
680	0.428	0.286
690	0.461	0.269
700	0.500	0.250
710	0.545	0.227
720	0.600	0.200
730	0.667	0.166
740	0.750	0.125
750	0.857	0.071
760	1.000	0.000



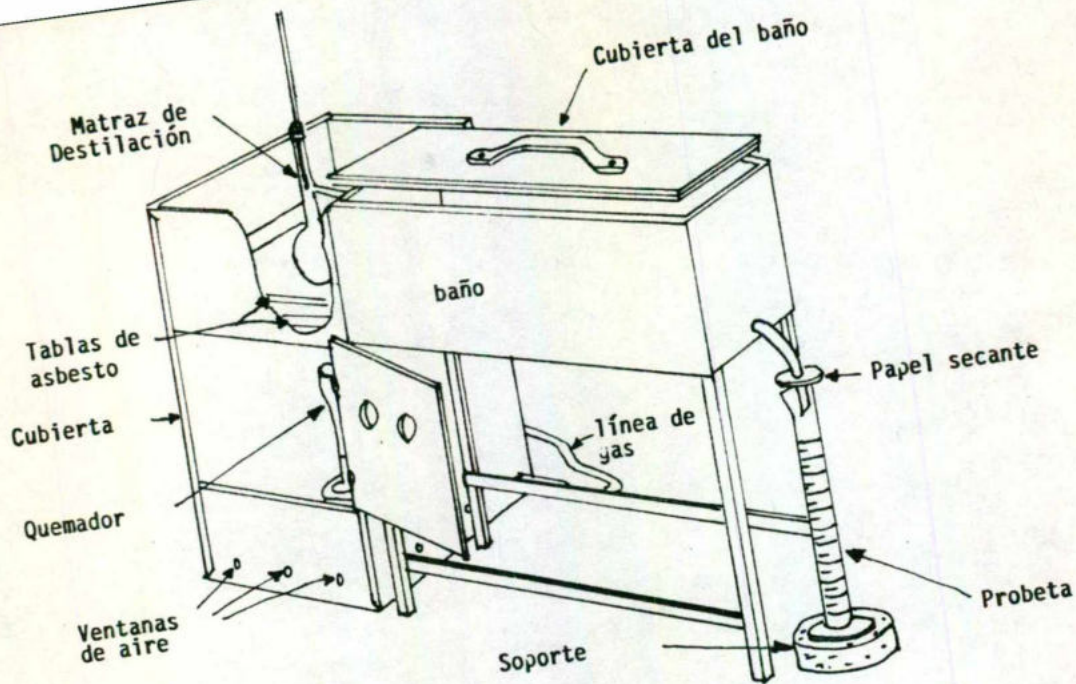


FIGURA 1.8. Ensamble de Aparato usando quemador de gas. (8)

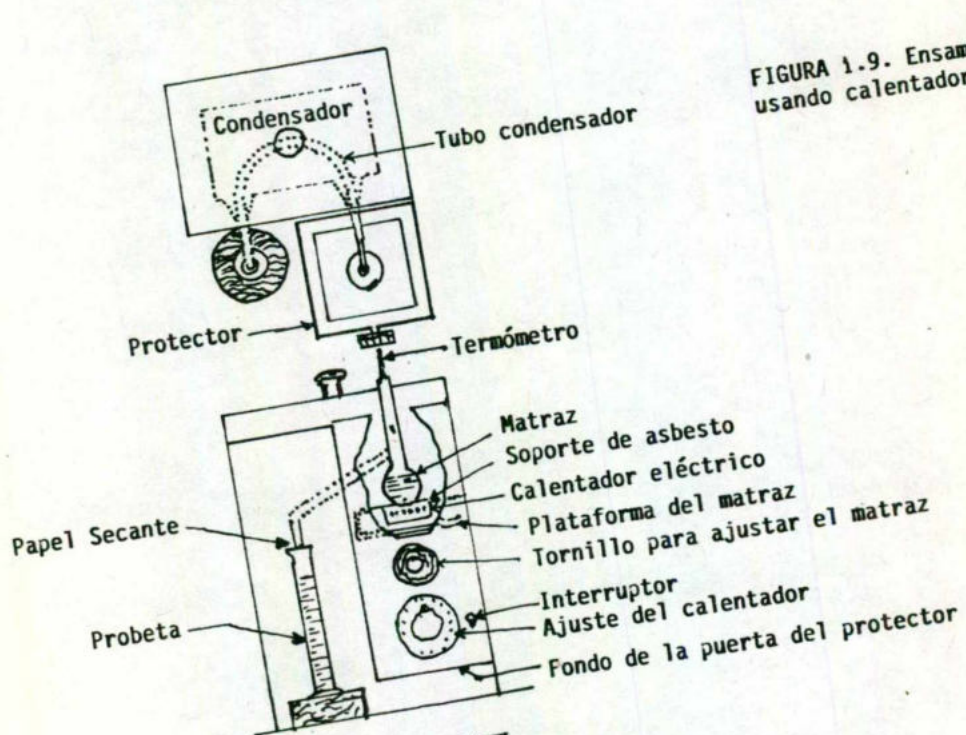


FIGURA 1.9. Ensamble del aparato usando calentador eléctrico (8)

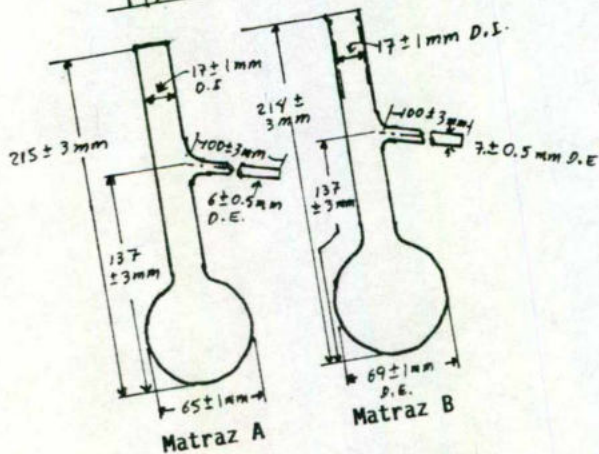


FIGURA 1.10. (8)



## PRUEBA DE ESTABILIDAD DE TAMAÑO PARA EL CARBÓN (10)

Este método consiste en dejar caer la muestra y al romperse se determina la estabilidad de tamaño relativo y su complemento la friabilidad del carbón clasificado. Esto proporciona un medio para indicar la capacidad del carbón para resistir la ruptura cuando se sujeta a manipulación en la mina y durante el transporte hasta el consumidor.

### APARATOS

**Maquina quebradora.** Consiste de una caja de 457.2 mm de ancho, 711.2 mm de longitud, y aproximadamente 381 mm de profundidad, apoyada sobre una placa rígida de acero o de fundición de hierro de espesor mínimo de 12.7 mm, de 965.2 mm de ancho y 1219.2 mm de longitud. El fondo de la caja consistirá de dos puertas longitudinalmente encoznadas y cerradas con aldaba así que éstas oscilarán abriendo libremente y no impedirán la caída del carbón y se debe localizar 1828.8 mm arriba de la placa. Colocar alrededor de la placa tablas de aproximadamente 203.2 mm de altura de modo que el carbón no se pierda. Para prevenir la ruptura del carbón mientras se coloca la muestra en la caja, ésta se debe bajar a un nivel conveniente; esto se hace mejor por medio de una polea y de un contrapeso. Una forma de la máquina quebradora se presenta en la figura 1.11.

**Tamices.** Usar tamices de agujeros redondos de los siguientes tamaños 203.2, 152.4, 101.6, 76.2, 50.8, 38.1, 25.4, 19.05, 12.7, 6.35 y 3.175 mm. Estos tamices deberán estar conforme a las especificaciones de ASTM E11. Los armazones de las criba pueden ser cuadrados, rectangulares o circulares.

### PREPARACION DE LA MUESTRA DE LABORATORIO

a) Usando los tamices designados anteriormente hacer un tamizado preliminar de una porción representativa y reservar el tamaño de partícula por separado. Cribar porciones representativas sucesivas para obtener un mínimo de 90.72 kg de un sólo tamaño necesariamente del que se vaya a utilizar para el ensayo. El tamaño o tamaños seleccionados para la prueba son opcionales pero se pueden usar de 50.8 a 76.2 mm pero de preferencia de 102 a 152 mm. En el caso en donde es difícil obtener la cantidad necesaria para la prueba, se puede incrementar con piezas mayores las cuales son dejadas caer en la máquina quebradora. Este procedimiento para obtener el tamaño particular seleccionado a partir de piezas mayores es aplicable especialmente para carbón extraído recientemente.

b) Mezclar completamente la cantidad seleccionada de muestra de un sólo tamaño y entonces retamice y esta vez debe pasar toda la muestra la criba superior y retenerse en la inferior. Este tamizado se debe hacer colocando únicamente capas delgadas de carbón en el tamiz para que todas las partículas estén en contacto con la malla. Si alguna partícula no pasa fácilmente por el tamiz se deberá probar con la mano para determinar si pasan las aberturas en alguna posición sin forzarlas.

### PROCEDIMIENTO

1.- Una muestra de carbón de 22.68 kg, se dejará caer dos veces. Se coloca el carbón en la caja de la máquina quebradora, se equilibra, y enseguida se deja caer a una distancia de 1829 mm sobre la plancha. Regrese cuidadosamente todo el carbón de la plancha a la caja y déjelo caer otra vez. Después de la segunda caída tamice el material. Durante el tamizado, se deberá tener cuidado para prevenir una rotura adicional del carbón. Realizar el tamizado con pequeñas cantidades de carbón de modo que haya un buen contacto entre el carbón y el tamiz. Se hace pasar la muestra por los tamices mayores hasta llegar a el que tiene aberturas de 25.4 mm, y aquí revisar que todas las partículas pasen el tamiz probando con la mano para determinar si pueden pasar en alguna posición sin forzarlas. Para cuando se usan tamices de 19 mm o menores de debe asegurar el contacto íntimo con el tamiz y esto puede hacerse sacudiendo o rodándolas con la mano pero sin apretarlas.



2.- Pese el carbón retenido en cada tamiz, y el que paso al fondo. Si se presenta una pérdida mayor del 1 % se rechaza la prueba y se hace otra. En casos en donde la pérdida sea menor que 1 %, esta deberá considerarse como material que pasa la 12.7 mm, o bien que pasó al fondo. Hacer como mínimo 2 ensayos para obtener resultados de estabilidad de tamaño contenida dentro del 2 %. Cuando se hacen 2 o más ensayos, todos los resultados dentro de un límite máximo a mínimo del 3 % se pueden promediar.

#### REPORTE

El porcentaje en peso del análisis granulométrico deberá ser reportado aproximado al 0.1 % y el porcentaje de estabilidad de tamaño aproximado al 0.5 %.



## METODO PARA LA DETERMINACION DE LA MOLIBILIDAD DEL CARBON (9)

Este método se usa para determinar la molibilidad relativa o facilidad de pulverización de los carbones comparándola con la de un carbón establecido como con el 100 % de molibilidad. Este método se basa en la ley de Rittinger la cual dice: "El trabajo hecho en la pulverización es proporcional a la nueva superficie producida". Una muestra preparada recibe una cantidad definida de energía de molienda en un pulverizador miniatura y por medio de tamizado se determina la nueva superficie.

### APARATOS

**Una máquina de molienda.** Tal como se presenta en la fig. 1.12. La cual consta de 8 balas de 25.4 mm de diámetro que ruedan sobre un anillo estacionario y son empujadas de arriba por un anillo rotatorio. Obteniendo una presión definitiva sobre las balas de  $29.03 \pm 0.2$  kg. El aparato consta de un contador acondicionado para que el motor pare automáticamente cuando la flecha vertical de la máquina complete exactamente 60 revoluciones.

**Tamices.** Se requiere de los siguientes: No. 16, No. 30 y No. 200.

**Mecanismo mecánico de tamizado.** O en su defecto hacer un tamizado manual equivalente.

**Balanza.** Usar una balanza con sensibilidad de 0.01 g y que tenga capacidad de 0.01 a 111 g.

**Intrumento triturador de laboratorio.** Se usa para reducir las partículas gruesas de la muestra sin producir exceso de finos.

### PREPARACION DE LA MUESTRA

1.- Secar la muestra hasta que la pérdida en peso no sea mayor de 0.1 %/hora. Pasarla a través de tamices de No. 16 y uno del No. 30 y usar sólo la que quede entre estos dos tamices. La parte de la muestra que queda sobre el tamiz No. 16 se tritura en el triturador y se vuelve a pasar por los tamices y se repite la operación hasta que toda la muestra pase a través del tamiz No. 16.

### OPERACION DE LA MAQUINA DE MOLIBILIDAD

1.- Colocar el contador para que la máquina pare automáticamente después de 60 revoluciones. Para asegurar que esto suceda dentro de  $\frac{1}{4}$  de revolución esta provisto de 2 disparadores, uno fijo y el otro que pueda ser colocado con el cabotaje de la máquina después de que el interruptor sea abierto. Por lo tanto el número en el contador deberá ser 120 ó dos veces el número de revoluciones hechas por la máquina. Limpiar todos los elementos de la molienda por medio de un cepillado antes de que se ensaye la muestra. Colocar las 8 bolas de diámetro de 25.4 mm en el fondo del recipiente moledor y distribuir uniformemente sobre ellas 50 g de la muestra. Cepillar algún material que caiga más arriba. Colocar el elemento de molienda sobre las balas y ajuste el extremo de la flecha en la abertura cuadrada en el disco y fije firmemente los elementos de molienda colocados por dos tornillos que estan en los lados del fondo del elemento de molienda. Tener cuidado de jalar la bola junto con los tornillos. Los tornillos colocados en el cuello el cual soporta el engranaje conductor, siempre retendra el resto de los pesos sobre la estructura y no hará presión sobre las bolas. Colocar en cero el contador y cerrar el interruptor de inicio. Después de que la máquina haya parado automáticamente, transfiera la muestra a un tamiz No. 200.

### TAMIZADO

Tamizar la muestra molida en un tamiz No. 200 por medio de una máquina durante 10



minutos o bien por un tamizado manual equivalente. Quite el tamiz y limpie el lado inferior cuidadosamente con un cepillo de cerda de una pulgada para quitar algún material adherido. Entonces sacuda 5 minutos y vuelva a cepillar el lado inferior del tamiz, se sacude otros 5 minutos y después de un total de 20 minutos de tamizado el material esta listo para pesarse.

#### PESADA DE LA MUESTRA

Descarte el material que pase por el tamiz No. 200 y pese aproximando hasta 0.1 g el material retenido y registre el peso.

#### CALCULOS

El índice de molibidad se calcula como sigue:

$$\text{Índice de molibilidad Hardgrove} = 13 + 6.93W$$

Donde:

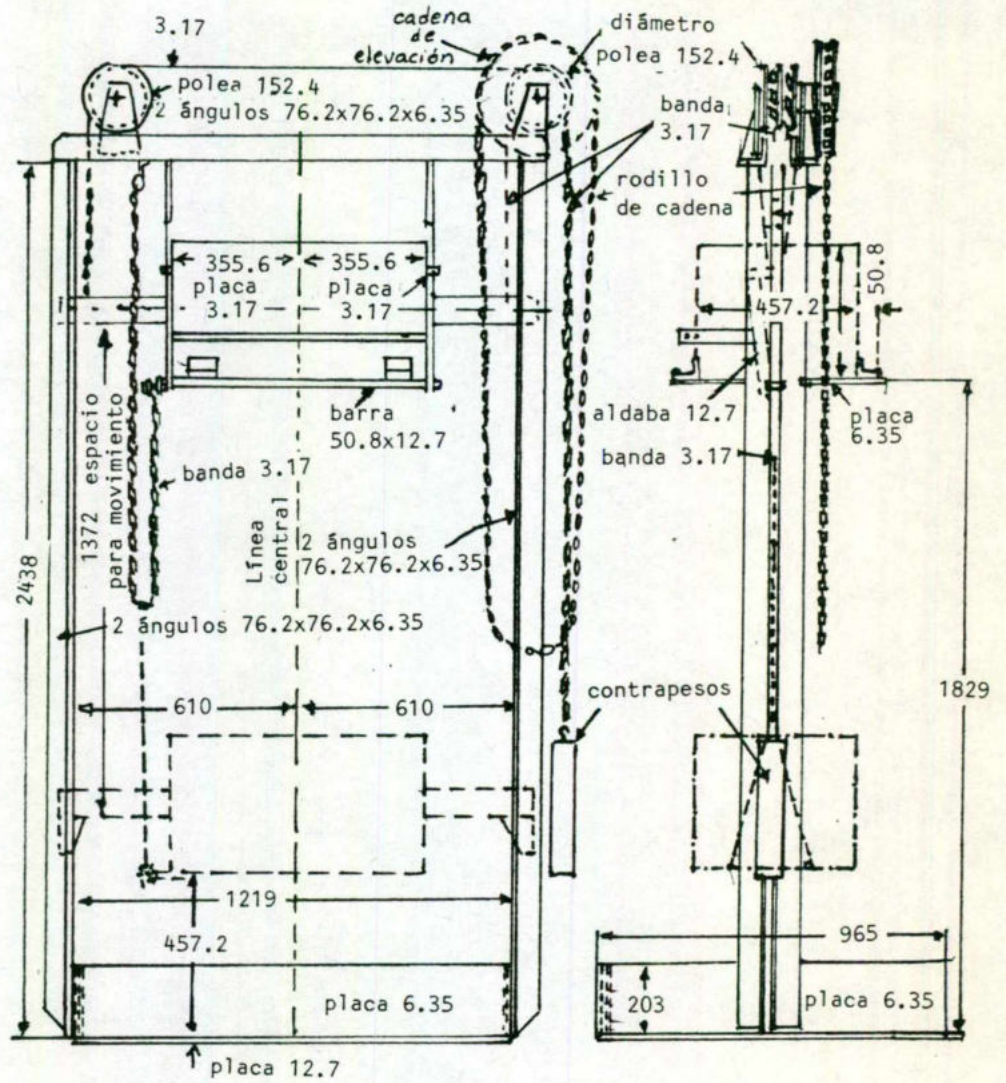
W = Es el peso del material que pasa el tamiz No. 200 determinándolo del peso de muestra original menos el peso del material retenido sobre el tamiz No. 200.

#### REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS.

la variación permisible entre dos o más determinaciones no deberá exceder de los siguientes porcentajes:

Mismo laboratorio	2%
Diferentes laboratorios	3%





**FIGURA 1.11**  
**Máquina Quebradora**  
 (Todas las dimensiones en mm) (10)



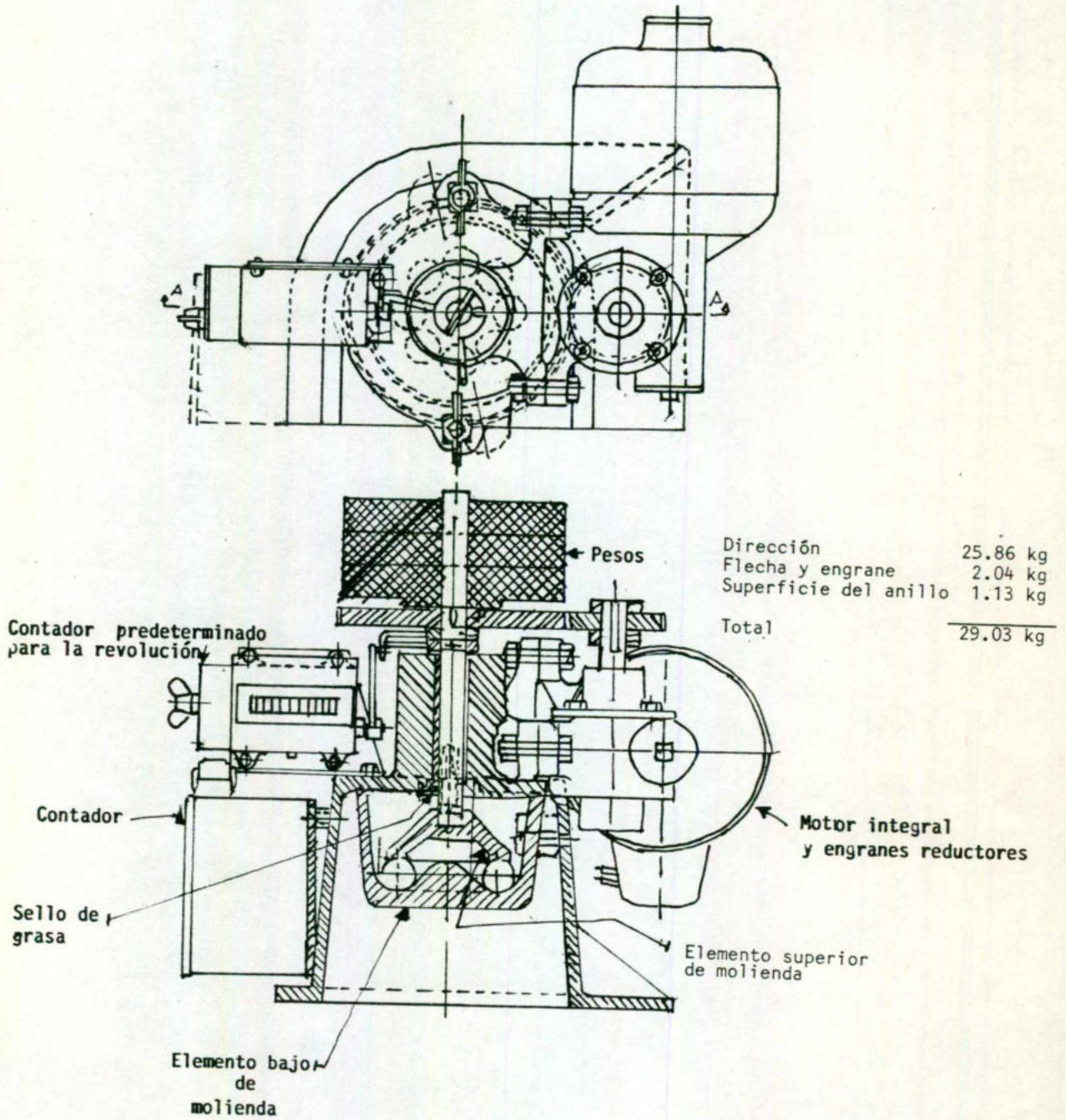


Figura 1.12. Máquina de molienda Hardgrove. (9)



# CAPITULO 2

## ARENAS, ARCILLAS Y REFRACTARIOS

### GENERALIDADES

#### ARENAS (23)

La arena puede definirse como granos sueltos de materia mineral que varía en tamaño desde aproximadamente 2 a 0.05 mm en diámetro. Las arenas para fundición se componen en su mayoría o totalmente de Sílice ( $\text{SiO}_2$ ). En algunos casos asociada con cantidades diminutas de feldespato, mica, ilmenita ( $\text{FeO-TiO}_2$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), zircón ( $\text{ZrSiO}_4$ ) u olivino ( $\text{Mg-Fe}_2\text{-SiO}_4$ ).

La arena sílica se usa mucho para el moldeo en verde primeramente porque esta disponible fácilmente y por barata. Sin embargo por sus varios defectos como arena de fundición necesita de la adición de otros materiales para producir coladas satisfactorias.

#### ALGUNAS ARENAS IMPORTANTES. (12 y 13)

**El zircon.** Es un silicato natural de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) conteniendo de 61 a 67 % de  $\text{ZrO}_2$  y de 33 a 35 % de  $\text{SiO}_2$ . Es refractario y posee excelentes características para la fundición. Tiene ventajas como es de muy baja expansión térmica, alta conductividad térmica, es densa y tiene muy poca reactividad con el metal fundido. El zirconio necesita menor cantidad de aglomerante que otras arenas debido a que sus granos son redondos. Las altas estabilidades dimensional y térmica presentadas por el zirconio son las razones por las cuales el zirconio es ampliamente usado en las fundiciones de acero y en las de inversión haciendo componentes de aleación a alta temperatura. Sólo que debido a su precio elevado se usa en los aceros especiales y en el procedimiento de la cera perdida.

**El olivino.** Se le llama así por su color verde y es una solución sólida de forsterita  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  y fayalita  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Su calor específico es similar al de la sílica, pero su expansión térmica es mucho menor. Por esto es usada para fundiciones de acero para controlar las dimensiones del molde. Conviene sobre todo para los aceros al manganeso.

**La cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).** Contiene aproximadamente 68 % de cromo; es una arena negra, angular y altamente refractaria, no reacciona químicamente y propiedades excelentes de enfriamiento. Sin embargo tiene dos veces la expansión térmica de la arena de zirconio y ésta frecuentemente contiene impurezas de agua que causan los piquetes de aguja (pinholing) y el defecto de gas en las fundiciones. En esta arena es necesario especificar los límites de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), para evitar las reacciones de depósitos de material calcáreo y reacciones con el metal fundido que causan quemaduras. La magnesita calcinada le permite amortiguar la sensibilidad a los choques térmicos. Se utiliza únicamente en aceros especiales y en ladrillos refractarios debido a su alto costo.

**Mullita o silicato de aluminio ( $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ ).** Funde a 1810 °C. Se presenta en forma cristalina de agujas. Tiene alta tenacidad, baja expansión térmica y alta resistencia al choque térmico. Por su costo elevado se limita su empleo para aceros refractarios y cera pérdida, con frecuencia se combina con el zirconio.



## FORMAS EN QUE OCURREN. (23)

Los depósitos de arena para fundición son el producto de cambios en la superficie de la tierra a través de los siglos por la acción del viento, el agua, el hielo y la nieve. La composición de los depósitos depende de la naturaleza de los materiales que fueron erosionados y la manera en que fueron depositados.

**Las arenas de moldeo aglutinadas naturalmente.** Son aquellas que tienen arcillas minerales depositadas en agua.

**Las arenas de sílice** se acumularon por la deposición de arena a lo largo de las costas de antiguos mares, y éstos fueron enterrados bajo una gruesa capa de sedimento posterior y se consolidaron para formar piedra arenisca.

**Las arenas de banco.** Son producto de la desintegración de piedra arenisca por la acción del tiempo. Estas arenas varían en pureza, dependiendo de los materiales extraños y minerales con que se han mezclado. En muchas áreas son de gran pureza y apropiados para su uso en fundición.

**Las arenas de lago.** Son de origen geológico reciente y están compuestas de arenas producidas por la erosión de rocas y son depositadas en las orillas de los lagos.

**Especificaciones para la arena.** No existen especificaciones generalmente aceptadas para las arenas de fundición. Las especificaciones deben ser convenidas entre el abastecedor y el consumidor para obtener los requisitos individuales. La mayoría de las especificaciones contienen tolerancias basadas sobre el análisis granulométrico deseado y el contenido en arcilla. Las tolerancias sobre el contenido de humedad, permeabilidad y resistencia en verde en las arenas naturalmente aglutinadas pueden establecerse. Las tolerancias se pueden establecer sobre los tamices individuales utilizados al efectuarse el análisis granulométrico de norma AFS.

## ARCILLAS. (13 y 23)

Es un nombre genérico para un grupo complejo de rocas de sedimentación que tienen grano muy fino y gran capacidad de absorción de agua y una apreciable plasticidad. Desde el punto de vista químico se pueden considerar como silicatos aluminicos hidratados ( $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

Las arcillas que se utilizan como aglutinantes en las arenas sintéticas son:

**Arcillas refractarias,** compuestas esencialmente del mineral caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

**Bentonitas,** una arcilla plástica derivada de ordinario por la descomposición de cenizas volcánicas y que consiste esencialmente del mineral montmorillonita. Hay dos clases de bentonita disponibles para la industria de la fundición. Se las conoce con el nombre de bentonita occidental y meridional. La occidental contiene mayor proporción de iones sodio y la meridional mayor proporción de iones calcio (por lo que también se las conoce como bentonitas sódicas y cálcicas).

La estructura de las bentonitas consiste en tres capas, un grupo (Al-O) entre dos grupos de (Si-O). En el interior de la estructura hay sustitución parcial de silicio (Si+4) por Aluminio (Al+3). Puede también haber sustitución de aluminio +3 por magnesio +1, fierro +2 o manganeso +3, lo que crea un déficit de carga eléctrica de la hojuela. Este déficit es compensado por iones positivos (o cationes), los cuales, situados en la superficie de la hojuela son fácilmente intercambiables. El catión más frecuentemente intercambiable es el calcio. Es por esto que se le llama bentonita activada a la tratada con una sal de sodio para intercambiar los iones de calcio (u otros) por iones de sodio y convertirla en bentonita sódica.



- 1.- Oxidos básicos, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O.
- 2.- Silicatos básicos, silicatos con óxidos de calcio o de magnesio (forsterita 2MgO.SiO<sub>2</sub> y la walastonita CaO.SiO<sub>2</sub>).
- 3.- Oxidos ácidos, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y en uso limitado como refractarios MnO<sub>2</sub> y VO<sub>2</sub>.
- 4.- Compuestos neutros, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 5.- Compuestos de dos o más óxidos, cromita FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ferritas FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aluminatos MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dolomita CaO.MgO, etc.
- 6.- Compuestos intermetálicos SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN.
- 7.- Oxidos varios y otros compuestos, (generalmente inorgánicos).
- 8.- Compuestos amorfos y orgánicos, grafito, carbón mineral, polímeros, asfalto, etc.

Otra clasificación de los refractarios basada en la Dirección General de Normas (DGN) y la American Society for Testing and Materials (ASTM) la cual es sencilla y completa:

1.- Clasificación por su presentación.

- a) Ladrillos. Piezas preformadas listas para su uso.
- b) Morteros. Son materiales refractarios molidos, en pasta o en polvo, que se usan para pegar los ladrillos refractarios.
- c) Concretos. Son mezclas de materiales refractarios y aglutinantes hidráulicos que permiten efectuar revestimientos monolíticos en el lugar de uso por colado del concreto.
- d) Plásticos y apisonables. Son materiales preparados especialmente para poder efectuar su instalación por presión o golpe, quedando un revestimiento monolítico.

2.- Clasificación por su composición química.

- a) Ácidos. Formados esencialmente de sílice (SiO<sub>2</sub>), mezclas de sílice y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) y zirconia (ZrO<sub>2</sub>).
- b) Básicos, compuestos principalmente por óxidos de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO).
- c) Neutros, tales como el óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

3.- Por su fabricación. Son producidos en dos formas básicas:

- a) Ladrillos y formas.
- b) Especialidades. Productos sin forma definida, entre los que se encuentran los morteros, concretos, plásticos, apisonables, etc., que son dependientes de su composición química y aplicación.

Las principales materias primas para la fabricación de ladrillos sílico-aluminosos y de alta alúmina son: caolines, bauxitas, arcillas, alúmina tubular y algunos plásticos orgánicos.

SELECCION Y USOS. (14)

Algunos procesos de manufactura requieren de una selección e instalación buena de refractarios. Cuando éstos se seleccionan se debe evaluar primero las condiciones ambientales, las funciones que se requieren y finalmente la duración en servicio que se espera. Todos los factores referentes a la operación, servicio, diseño y construcción de equipo deben estar relacionados a las propiedades físicas y químicas de las diferentes clases de refractarios.

Las condiciones de servicio que imparten la eficiencia a los refractarios incluyen el ataque químico (por ejem. escoria, vapores, gases, etc.); las condiciones de operación (p.e de temperatura y ciclo) y las fuerzas mecánicas (por ejem. de abrasión, erosión y de impacto).

Los factores de diseño que influyen en la selección incluye el equipo y su construcción (ladrillo o material monolítico); la función refractaria (el material, el



Cuando se añade agua a la arcilla, ésta se introduce entre dos capas provocando la expansión de la arcilla. A la inversa, si se pone esta arcilla en una atmósfera seca o se calienta a temperatura moderada, pierde el agua y las hojuelas tienden a acercarse. Este fenómeno es reversible mientras el calentamiento no sea muy intenso (no mayor a 600°C).

La penetración de moléculas de agua entre las hojuelas es posible debido a que los enlaces entre las hojuelas son muy débiles. La bentonita sódica tiene una cohesión en seco más elevada que la cálcica en cambio en verde el efecto es contrario. La resistencia térmica es menor en una bentonita sódica, lo que permite una mayor regeneración. La mayor resistencia mecánica a humedades elevadas en las bentonitas sódicas que en las cálcicas, se traduce en una pérdida más lenta de estas propiedades a medida que aumente el contenido de agua y por lo tanto un menor riesgo de defectos de dilatación. La refractariedad en las bentonitas sódicas es menor, así como la facilidad de moldeo, la bentonita sódica da menor fluidez que la cálcica.

La bentonita cálcica contribuye a una mayor colapsibilidad de la mezcla de moldeo.

La bentonita sódica desarrolla un alto grado de plasticidad, dureza y deformación, junto con una buena lubricidad cuando se mezcla con agua. Tiene la habilidad de hincharse con el agua 13 veces su volumen original. Comúnmente se usan mezcladas las bentonitas sódica y cálcica para optimizar las propiedades de la arena dependiendo del tipo de fundición, del equipo de moldeo y del metal a vaciar.

**Tierra de Fuller**, una arcilla que ha sido utilizada primordialmente por sus cualidades decolorante, está relacionada íntimamente con la bentonita y ha sido empleada por algunos como arcilla aglutinante.

#### CLASIFICACIÓN DE LA ARENA SEGÚN LA FORMA DE GRANO. (23)

- a) Angular,
- b) Subangular,
- c) Redondo y
- d) Compuesto, consisten de dos o más granos adheridos en tal forma que no se pueden separar fácilmente.

Algunas arenas consisten casi enteramente de granos de una sola forma en tanto que otras de una mezcla de granos de formas variadas.

#### REFRACTARIOS (11)

Los refractarios son materiales de construcción resistentes al calor que proveen la estructura o revestimiento en los hornos o reactores. Además deben ser capaces de soportar diferentes fuerzas destructivas que tienen como común denominador la temperatura, lo que requiere su estabilidad, tanto física como química.

#### CLASIFICACIONES

El Instituto de los refractarios de Estados Unidos ha clasificado a los materiales refractarios en dos tipos:

1.- Los de arcilla, que comprenden las refractarias, los de semi-sílica, alta alúmina y aislantes.

2.- Los no-arcilla que comprenden la sílice, básicos, carburo de silicio, extra alta alúmina (mayor de 85%), mullita, zircón y las fibras.

Otros autores han clasificado a los refractarios de acuerdo a las características químicas y mineralógicas de sus componentes en:



flujo de deflección, la liberación o almacenamiento de calor); temperatura ambiental (exposición a temperaturas constantes o variables); la resistencia del refractario (exposición a condiciones variadas de esfuerzos); y la función térmica (aislante, disipador o trasmisor de calor).

Los refractarios más comunes en la industria son los compuestos por uno o por mezclas de óxidos de Al, Ca, Cr, Mg, Si y Zr. Estos óxidos presentan alta estabilidad bajo condiciones oxidante y reductoras. El carbono, el grafito y el carburo de silicio tienen que ser usados solos y en combinaciones con los óxidos. Refractarios de otros óxidos como nitruros, boruros y silicatos son usados en pequeñas cantidades para aplicaciones especiales en las industrias nuclear, electrónica y espacial.

#### USOS. (14)

**De sílice.** En recubrimiento de techos de hornos de hogar abierto, en hornos para coque, en hornos de inducción y en los productos cerámicos. El consumo de refractarios de sílice ha disminuido fuertemente en los últimos 20 años, principalmente por el aumento en el uso de oxígeno en Siderurgia.

**Semi-sílicos.** Contienen 75-93% de  $\text{SiO}_2$  y pueden ser hechos de arcilla silicosa o de arena y arcilla refractaria. Se usan para formar hornos de hogar abierto.

**De arcilla refractaria.** Estos son de minerales arcillosos que contienen de 17-45 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y el caolín puro es el de mayor contenido de alúmina. Son usados en hornos, cucharas, en regeneradores de calor, en aplicaciones que requieran de resistencia a la escoria ácida, en calentadores, altos hornos y en hornos rotatorios. Generalmente estos refractarios son baratos.

**De alta alúmina.** Tienen un contenido de alúmina de 45-100 %. Se usan en hornos y cucharas. Los ladrillos de alúmina unidos con fosfato tienen muy buena resistencia y se usan en los hornos de aluminio. Los de alto contenido en alúmina y mullita se usan en techos de hornos y en aplicaciones petroquímicas.

**De Cromo.** En hornos de metalurgia no ferrosa, en recubrimientos de hornos rotatorios, en tanques de refinación secundaria tales como decarburadores de argón-oxígeno (AODs) y en tanques regeneradores de vidrio.

**De magnesita.** Pueden impregnarse o unirse con brea o resina para proporcionarles resistencia al ataque por escoria. A la magnesita se le puede agregar mineral de cromo para producir refractarios magnesita-cromo los cuales son usados en recubrimientos y mantenimiento de los tanques de siderurgia.

**De dolomita.** Se pueden pegar o impregnar con brea para proporcionarles resistencia a la escoria y evitar la hidratación. Se usan para recubrimientos de hornos BOF y en recipientes de refinación, en cucharas y en hornos de cemento.

**Spinel.** Contienen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Presentan buena resistencia a la alta temperatura, al choque térmico. Se usan en los hornos de cemento y en recubrimiento de cucharas de acero.

**Forsterita.** Son de  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Son resistentes al ataque alcalino a la alta temperatura y regular a escorias básicas, tienen buena estabilidad de volumen. Se usan en techos de hornos de metales no ferrosos y en tanques para vidrio que no esten en contacto con el fundido.

**De carburo de silicio.** En tanques químicos y drenajes, en accesorios para hornos, recubrimientos resistentes a la abrasión para alto horno y para crisoles en metalurgia no ferrosa.

**De zirconia.** Principalmente en ladrillo para piso de tanques para fundir vidrio. Presentan excelente resistencia a la corrosión pero son expuestos al choque térmico. Los que son de pura  $\text{ZrO}_2$  son extremadamente caros y se reservan para servicio a muy alta



temperatura arriba de 1900 °C. Los aditivos como Yttria (silicato de Torio), o CaO y MgO previenen el deterioro durante el calentamiento y el enfriamiento.

#### PRUEBAS QUE SE HACEN A LOS REFRACTARIOS. (11)

**Análisis químico.** Se llevan a cabo por medio de absorción atómica o espectroscopía de rayos X, los cuales son más rápidos que los métodos tradicionales de vía húmeda.

Algunos análisis que se deben hacer a los refractarios son: de humedad; óxidos de cromo, de hierro, titanio, de manganeso; sílice, alúmina, cal, magnesia, volátiles y boro.

**Pruebas físicas.** Las propiedades físicas más importantes que se determinan a un material refractario, presentado en forma de ladrillo recto o cualquier otra forma son:

- Cono pirométrico,
- porosidad aparente,
- módulo de ruptura,
- deformación bajo carga,
- expansión térmica,
- ataque de escoria.
- densidad,
- absorción de agua,
- resistencia a la compresión,
- cambio lineal,
- despostillamiento térmico,



TABLA 2.1  
EFFECTO DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO SOBRE LOS REFRACTARIOS. (14)

Condiciones de servicio	Resistencia química
Atmósfera oxidante	- No son afectados los óxidos y combinaciones de óxidos (arcillas refractarias, el carbono y el grafito, el carburo de silicio es medianamente estable a 1650 °C).
Corriente o vapor de agua	- Puede causar hidratación de refractarios de magnesita a bajas temperaturas y oxidará al --- carbono y el grafito a arriba de 705 °C.
Hidrógeno	- Los refractarios silíceos y con alto contenido de sílice son atacados arriba de los 1100 °C; los de alta alúmina, de ZrO <sub>2</sub> , MgO y de alúmina-calcio presentan buena resistencia.
Sulfuros y sulfatos	- Arriba de 870°C el sulfuro reacciona con refractarios que contienen sílice; el carbono y --- los óxidos de alta pureza presentan buena resistencia, los sulfatos reaccionan de igual modo, el cemento de calcio-aluminatos es más resistente que el cemento Portland.
Fuel ash	- El ataque de ceniza de álcalis y vanadio puede ser severa sobre la arcilla refractaria, son resistentes los de alta alúmina.
Atmósfera reductora	- La mayoría de refractarios son estables; sin embargo las impurezas de óxido de hierro cuando es reducido puede causar destrucción, particularmente si es reciclado.
Monóxido de carbono	- Las impurezas de hierro pueden actuar como un catalizador para causar deposición del carbono en los refractarios de alúmina refractaria. El CO puede oxidar el grafito y el SiC causar cambios destructivos en refractarios básicos.
Cloruros y fluoruros	- El cloruro ataca los silicatos arriba de 650°C; el F ataca todo el material refractario --- excepto el grafito; los refractarios básicos tienen baja resistencia a ambos.
Acidos	- Los refractarios básicos tiene pobre o mediana resistencia, los de alúmina refractaria y --- los de alta alúmina tienen buena resistencia, el zirconio, la zirconia y el carburo de silicio tienen buena resistencia; el carbono y el grafito no reaccionan.
Bases (álcalis)	- Los de alúmina refractaria y los de alta alúmina funcionan bien a baja temperatura, los refractarios de magnesita tienen de mediana a buena resistencia, los de cromo tienen pobre resistencia y los de grafito tienen una excelente resistencia.



## DEFORMACION BAJO CARGA DE LADRILLO REFRACTARIO A ALTA TEMPERATURA (15)

### USO Y SIGNIFICADO

La capacidad de un ladrillo refractario para resistir las cargas preestablecidas a temperatura elevada es una medida del potencial en servicio del material a dicha temperatura. Normalmente el método se lleva a cabo a temperatura lo suficientemente alta para permitir que se formen algunos líquidos dentro del ladrillo o para causar debilitamiento de la muestra. Este método no es aplicable a materiales refractarios que sean inestables en una atmósfera oxidante a menos que se proteja la muestra.

### APARATOS

1.- El aparato consistirá esencialmente de un horno y de un mecanismo de carga. Este puede construirse de acuerdo con las figuras 2.1 y 2.2.

1.1.- Usar como mínimo 2 quemadores, puede ser uno doble para administrar calor a bajas y altas temperaturas.

1.2.- La temperatura se puede medir con termopares platino-platino-rodio metido cada uno en un tubo protegido dentro de cada una de las dos muestras a 25 mm de su centro. Se recomienda usar un registrador de temperatura.

### PREPARACION DE LA MUESTRA

1.- La muestra deberá consistir de un mínimo de dos ladrillos altamente refractarios de 230X114X65 ó 76 mm, o muestras cortadas de formas más grandes y se debe usar la superficie más plana.

2.- Medir la muestra antes del ensayo, hacer 4 observaciones en cada dimensión (longitud, ancho y espesor), con aproximación de  $\pm 0.5$  mm. Registrar las dimensiones promedio y calcular la sección transversal.

### COLOCACION DE LA MUESTRA

1.- Colocar la muestra de tal modo que la línea central de la carga aplicada coincida con el eje vertical de la muestra como se indica en las figuras 2.1 y 2.2 y deberá descansar sobre un bloque del mismo material altamente refractario, neutral para la muestra, que tenga un mínimo de expansión o contracción. Colocar entre la muestra y los bloques refractarios una capa delgada de material altamente refractaria tal como alúmina fundida, sílice o mineral de cromo, que haya sido molido y pasado por el tamiz No. 20. En la parte superior de la muestra se le deberá colocar un bloque o un material altamente refractario que se extienda a través de la superficie del horno para recibir la carga.

### PROCEDIMIENTO

**Cargado.** Calcular el tamaño de la carga a ser aplicada dependiendo de la sección transversal original de la muestra. Aplicar una carga de 172 kPa, antes de que se inicie el calentamiento. Cuando se prueban muestras que son probables a fallar por corte, es necesario prevenir que el mecanismo de carga no caiga más de 13 mm cuando ocurra la falla.

**Calentamiento.** La proporción del calentamiento deberá ser de acuerdo con los requerimientos establecidos en la tabla 2.2.

**Atmósfera del horno.** Cuando la temperatura se encuentra arriba de 800°C deberá



contener un mínimo de 0.5% de oxígeno con 0 % de combustible. Tomar la muestra de la atmósfera lo más cercano a la muestra.

**Conclusión del ensayo y del reporte.** Cuando una prueba de corte se completó por la falla del ladrillo, reportar la temperatura de corte. Cuando se termina un ensayo que no involucra el rompimiento del ladrillo, permitir que el horno se enfríe por radiación a 1000 °C o menos antes de que la carga sea quitada. Dejar enfriar las muestras hasta temperatura ambiente y medir para calcular la sección transversal. Calcular y reportar el porcentaje promedio de deformación, basándose en la longitud original. Se recomienda fotografiar las muestras antes y después del ensayo y esto puede proporcionar una información valiosa.



Tabla 2.2. Itinerario de tiempo-temperatura para el calentamiento del horno. (15)  
 Todas las temperaturas se deben mantener en  $\pm 11^{\circ}\text{C}$  durante la elevación de temperatura y en  $\pm 5.5^{\circ}\text{C}$  cuando se mantiene.

		ITINERARIOS						
Lapso para iniciar el calentamiento		No. 1 parar en $1300^{\circ}\text{C}$	No. 2 parar en $1350^{\circ}\text{C}$	No. 3 parar en $1450^{\circ}\text{C}$	No. 4 Ladrillo SiO <sub>2</sub> hasta fallar	No. 5 Hasta fallar	No. 6 Parar en $1595^{\circ}\text{C}$	No. 7 Parar en $1650^{\circ}\text{C}$
h	min	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
1	0	500	500	560	120	720	720	720
	15	595	620	680	155	810	810	810
	30	685	720	800	195	900	900	900
	45	770	815	900	230	970	970	970
	0	850	900	990	280	1045	1045	1045
	15	920	980	1070	330	1095	1095	1095
	30	990	1045	1140	415	1150	1150	1150
2	45	1050	1100	1200	550	1195	1195	1195
	0	1100	1150	1250	690	1240	1240	1240
	15	1145	1195	1290	680	1270	1270	1270
	30	1185	1235	1330	955	1300	1300	1300
	45	1220	1270	1370	1090	1325	1325	1325
	0	1250	1300	1400	1205	1350	1350	1350
	15	1275	1330	1430	1315	Continuar a $100^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	1375	1375
3	30	1300	1350	1450	1400	1400	1400	1400
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	1460	fallar	1425	1425
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	1480	.....	1450	1450
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	1475	1475
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	1500	1500
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	1525	1525
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	1550	1550
4	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	1575	1575
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	1595	1595
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	1600	1600
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1625
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
5	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
6	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
7	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
tiempo total	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	0	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	15	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	30	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650
6h	6h	6h	8h a $1650^{\circ}\text{C}$	8h a $1750^{\circ}\text{C}$	8h	8h	8h	
tiempo total	45	.....	Mantener 90 minutos	.....	Continuar a $55^{\circ}\text{C/h}$ hasta fallar	.....	Mantener	1650



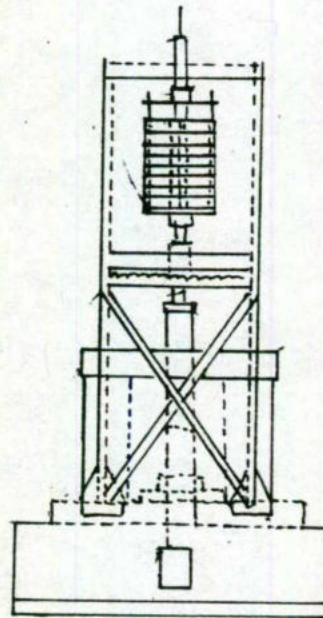
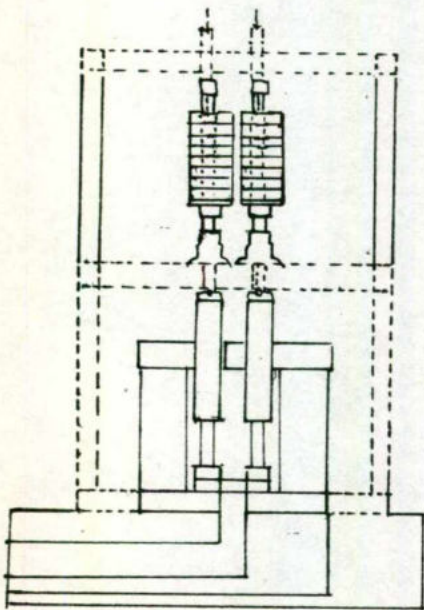
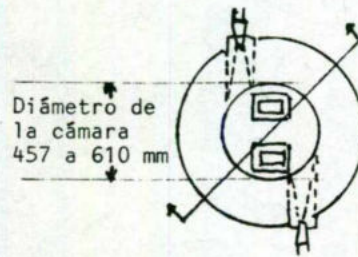
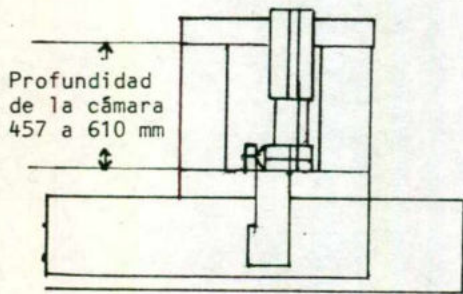


Figura 2.1. Horno con tipo de carga directa. (15)



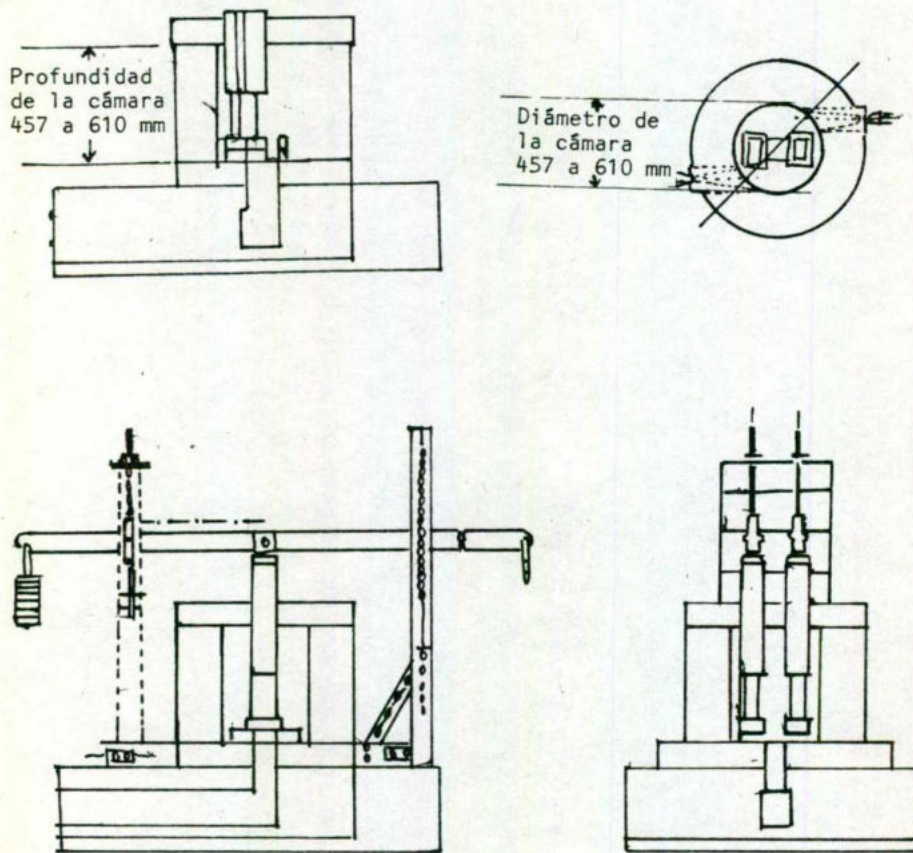


Figura 2.2

Horno de ensayo con tipo de carga con palanca. (16)



## CONO PIROMETRICO EQUIVALENTE (PCE) DE MATERIALES REFRACTARIOS ALCANCE (16)

Este método se usa en la determinación del cono pirométrico equivalente de arcilla refractaria, de ladrillo refractario y de arcilla silicosa (cemento silíceo) por comparación de los conos de prueba con conos pirométrico estándar bajo las condiciones prescritas aquí (los valores estándar están dados en unidades de in-lb).

### PREPARACION DE LA MUESTRA

1.- Arcilla o ladrillo.- En caso de que la cantidad de muestra sea poca se deberá triturar toda por medio de un rodillo o de un compresor de quijada para producir un tamaño de partícula no mayor que 6 mm. En caso de ser grande, se obtendrá una muestra representativa por algún método adecuado (por ejem. cuarteo) de 250 g teniendo cuidado de no introducir durante la trituración materiales magnéticos. Ya teniendo esta porción se deberá moler en un mortero de ágata, porcelana o de acero duro y otra vez se reduce por cuarteo hasta obtener 50 g de un tamaño de grano de menos malla No. 70. Para evitar una cantidad excesiva de finos, se deben eliminar periódicamente durante la reducción (pasando la muestra sobre un tamiz para separar los finos y seguir moliendo la partícula gruesas hasta que toda la muestra pase a través del tamiz requerido). Esto es importante para productos silíceos, ya que una molienda excesivamente fina puede disminuir su PCE en dos conos.

2.- En el caso de la arcilla silicosa resistente al fuego, la muestra obtenida deberá ensayarse tal como se recibió sin molienda u otro tratamiento.

### PREPARACION DE LOS CONOS DE ENSAYO

1.- Las muestra de arcilla no quemada (nota 1), o de mezclas que contienen proporciones apreciables de arcilla áspera, calentarlas en una atmósfera oxidante en el rango de temperatura de 925 a 980 °C por lo menos 30 minutos.

NOTA 1.- Algunas arcillas no quemadas se inflan cuando se forman los conos. Pero en la mayoría de los casos las sustancias que causan inflamamiento, son expulsadas por calentamiento antes del ensayo.

2.- La muestra seca se mezcla íntimamente y después se le adiciona suficiente dextrina ( $C_{12}H_{20}O_{10}$ ), cola, goma de tragacanto, u otro ligante orgánico libre de alcali y agua, se introduce en un molde de metal de forma de pirámide trigonal truncada con su base en un ángulo pequeño a el eje trigonal, y sus dimensiones se muestran en la figura 2.3. El molde para formar el cono de ensayo se presenta en la figura 2.4.

### ARMADO

1.- Ensamblar el cono de ensayo y el cono pirométrico estándar sobre placas de material refractario (de 85 % de alúmina y 15 % de arcilla plástica refractaria). Montar ambos conos incrustando la base que tiene una longitud de 24 mm y la cara del cono (sobre la cual se está doblando) deberá tener una inclinación de 82 ° con la horizontal. Colocar los conos de ensayo alternados con los conos PCE como se muestra en la fig. 2.5.

### CALENTAMIENTO

1.- Calentar en un horno adecuado, que opere con una atmósfera oxidante y con velocidad adecuada de acuerdo al número de cono que se espere.



#### CONO PIROMETRICO EQUIVALENTE

El ablandamiento del cono se indica cuando el pico se dobla hasta tocar la placa. Siempre se debe reportar la expansión, o fusión dispareja de las partículas pequeñas. Reporte el cono pirométrico equivalente (PCE) en términos de cono pirométrico estándar y que el cono sea aquel más cercano al que corresponde en tiempo de ablandamiento con el cono de ensayo. Si el cono de ensayo se ablanda después de un cono pirométrico y si está aproximadamente intermedio de dos se reporta como el PCE cono 33-34.

Si el cono de ensayo se inicia a doblar más pronto pero no hasta abajo, se debe reportar.



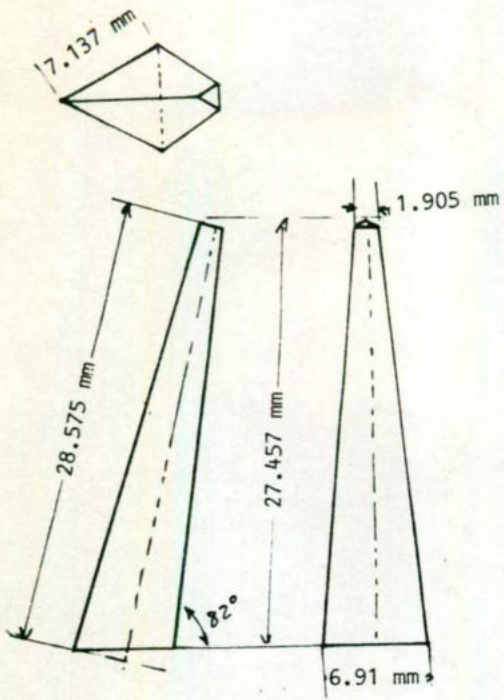


Figura 2.3  
Cono pirométrico estándar. (16)

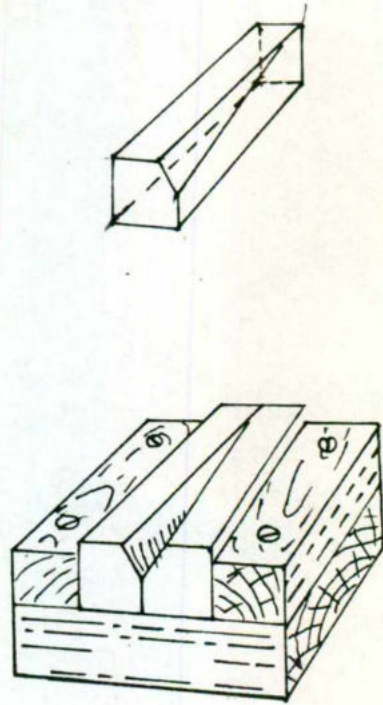


Figura 2.4. Parte del molde para el cono pirométrico ASTM. (16).

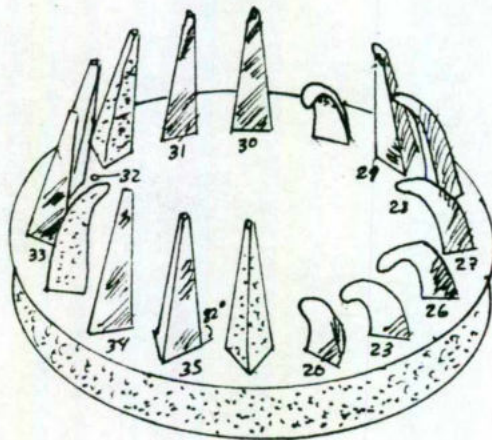


Figura 2.5. Método de montaje de los conos y su apariencia después del ensayo. (16).



## RESISTENCIA A LA COMPRESION Y MODULO DE RUPTURA DE LADRILLO REFRACTARIO Y DE OTRAS FORMAS. (17)

### APARATOS

**Máquina de ensayo.** Se puede usar una máquina de compresión hidráulica o una mecánica estándar.

**Soporte esférico.** La parte plana del soporte esférico (fig. 2.6) deberá tener un área igual o mayor que la sección transversal de la muestra.

### MUESTRAS

Usar muestras de ladrillo estándar de 230X114X65 ó 76 mm o muestras de tamaño equivalente de otras formas refractarias.

### PREPARACION DE LA MUESTRA

La muestra se prepara así: Las dos superficies de 114X65 ó 76 mm que serán las que soporten la carga de la máquina deberán recubrirse con una capa delgada de yeso calcinado, presionando sobre un plato de vidrio u otro plano, que sea una superficie no porosa que se haya enaceitado previamente o cubierto con papel encerado y se deja endurecer.

Cuando las superficies de los extremos más separados de la muestra son aproximadamente planos y paralelas, se le puede colocar una capa de fibra celulosa de 6.4 mm de espesor y se extiende 51 mm o más sobre los bordes de la muestra.

En el reporte se debe mencionar el tipo de material que se usó para proteger los extremos de la muestra.

### PROCEDIMIENTO

- 1.- El ensayo consiste de un mínimo de 5 muestras de formas refractarias separadas.
- 2.- Revise que la muestra quede bien sujeta.
- 3.- Aplicar la carga. La velocidad de la cabeza de la máquina de ensayo mecánica durante la aplicación de la carga no deberá ser mayor que 13 mm/min a una presión de 3.45 MPa y no exceder de 1.3 mm/min para una presión sobre 3.5 MPa. Cuando se usa una máquina hidráulica la proporción de la carga deberá ser 89.0 kN/min. Se permite una tolerancia de  $\pm 10\%$  entre diferentes máquinas.

### CALCULOS Y REPORTE

Calcular y reportar la resistencia a la compresión en frío en lbf por pulgada cuadrada o en megapascales como sigue:

$$S = \frac{W}{A}$$

En donde:

- S = la resistencia a la compresión, MPa,
- W = máxima carga total indicada por la máquina de ensayo, N y,
- A = El área transversal promedio de los extremos de la muestra de la sección perpendicular a la línea de aplicación de la carga, mm<sup>2</sup>.



## MODULO DE RUPTURA

La prueba consiste en colocar un ladrillo estándar o muestras de tamaño equivalente que hayan sido cortadas de formas mayores, en un soporte distante 177.8 mm de los puntos de apoyo, se aplica la carga en la parte superior al centro de los 177.8 mm y se determina la fuerza necesaria para llegar a la ruptura del ladrillo de acuerdo a un programa preestablecido de aplicación de fuerza (fig. 2.7 y 2.8)



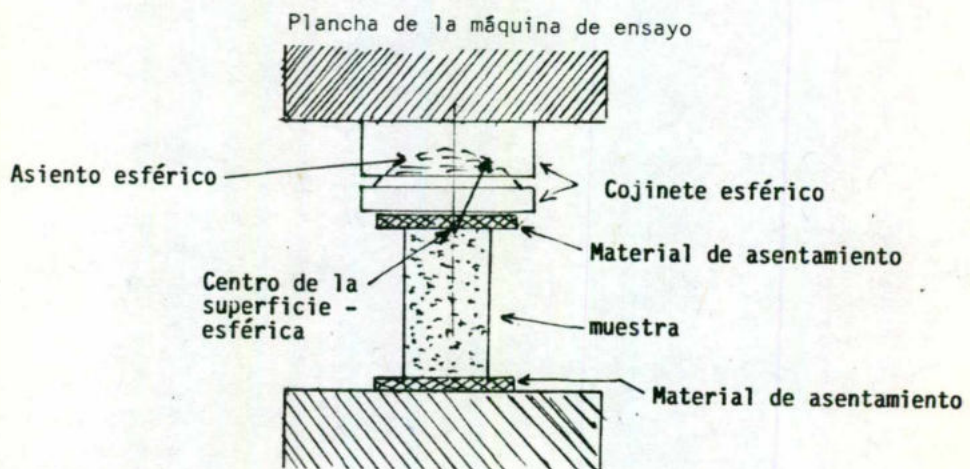


Figura 2.6. Diseño recomendado para el ensayo de compresión. (17).



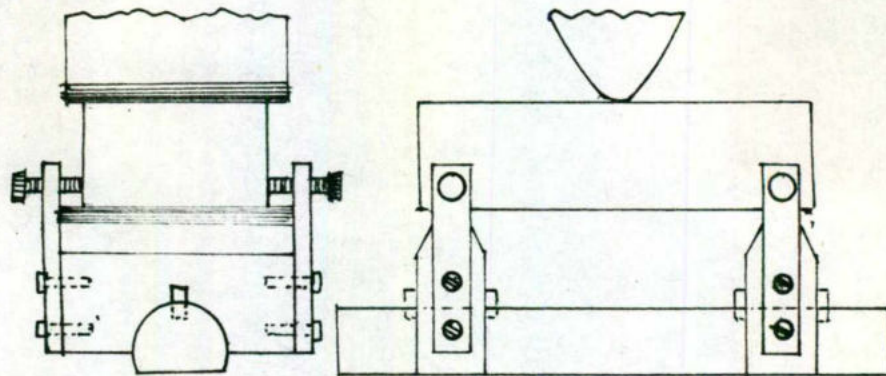


Figura 2.7 . Diseño recomendado con cojinetes cilíndricos para el ensayo de módulo de ruptura. (17).

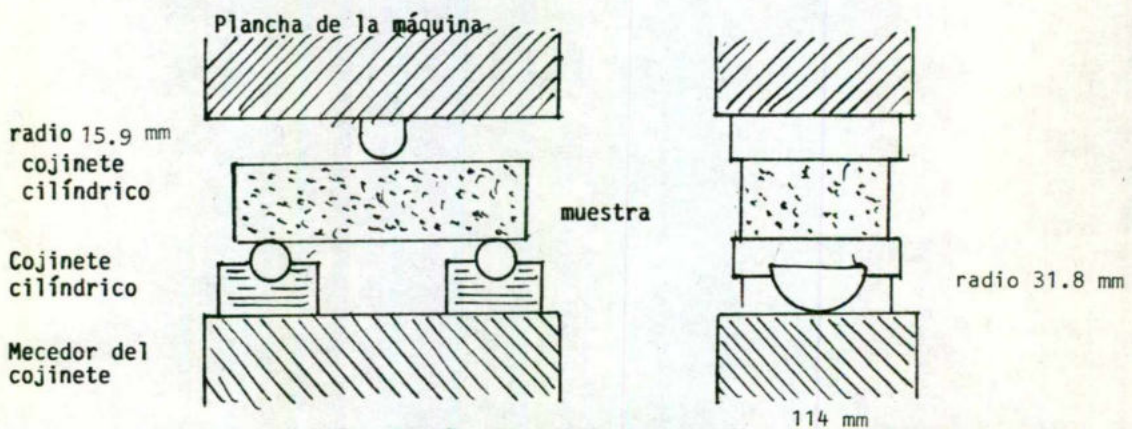


Figura 2.8. Diseño alternativo con cojinetes cilíndricos para el ensayo de módulo de ruptura. (17).



## PRUEBA DE CAMBIO LINEAL DE UN LADRILLO REFRACTARIO

Este método determina el cambio lineal de un ladrillo refractario cuando es calentado bajo condiciones prescritas (las unidades estándar son in-lb).

### APARATOS

Horno de un diseño tal que el itinerario de calentamiento sea especificado y la atmósfera puedan controlarse en la zona de calentamiento.

Mecanismos de medición lineal, deberá ser capaz de hacer lecturas a 0.5 mm a lo largo de un espacio de 250 mm. Se puede usar un vernier calibrado.

Muestreador de gas y equipo de análisis, debe ser capaz de determinar el porcentaje de oxígeno libre y de combustibles totales en la atmósfera de la cámara de ensayo.

### MUESTRAS DE ENSAYO

Para cada prueba use 3 muestras rectangulares de medida 230x115x65 ó 75 mm o más pequeño, usar formas lo más aproximado a estas dimensiones. Se pueden usar ladrillo comercial, del tamaño especificado o recortarla de piezas más grandes.

Para marcar las muestras use pintura cerámica o crayón y haga una marca de referencia a cada extremo de la línea central de una cara ancha. Medir la longitud en cada uno de las tres muestras ensayadas a la aproximación de 0.5 mm.

### PROCEDIMIENTO

**Colocación de las muestras en el horno.** Colocar las muestras en el horno apoyando el lado de 230x65 ó 75 mm y colocarla solamente en un trayecto. Colocar cada muestra sobre la cara correspondiente de un ladrillo soportador que es del mismo lote que la muestra o que tenga como mínimo igual refractariedad. Colocar entre la muestra y el ladrillo soporte una capa de material (menos malla No. 16) refractario apropiado, que no sea reactivo bajo las condiciones de ensayo. Colocar las muestras de modo que el espacio entre ellas o de la pared del horno no sea menor que 40 mm.

**Medición de temperatura.** Medir La temperatura del horno mayor a 1400 °C por medio de un termopar calibrado de platino-rodio/platino, preferible con registrador. Para temperaturas mayores, retirar el termopar y usar un pirómetro óptico o de radiación. Hacer lecturas de temperatura en intervalos no mayores de 15 minutos. Revisar periódicamente el horno por medio de cono u otros medios, y ajustar así la temperatura del hogar que no varíe por más de 14 °C o medio cono.

**Atmósfera de ensayo.** Para temperaturas arriba de 800 °C mantener un mínimo de 0.5 % de oxígeno libre y que no haya combustibles alrededor de las muestras. Tomar las muestras convenientes para análisis de gas de la cámara del horno.

**Itinerario de temperatura de ensayo.** Operar el horno conforme al itinerario de calentamiento apropiado para la clase de refractario que se ensaya como se presenta en el tabla 2.3. Después de terminar el itinerario de calentamiento enfriar las muestras en el horno cerrado por abajo de 425 °C antes de sacarlos.

A temperatura ambiente se vuelve a hacer la medición de la longitud de las muestras.



CALCULOS Y REPORTE

El cálculo del porcentaje de cambio lineal está basado en la longitud original de cada muestra. Se reporta el promedio de los tres valores individuales como el cambio al calentamiento en el ensayo.

Tabla 2.3.- Itinerario de calentamiento de varios tipos de refractarios.

Temperatura de la muestra, °C (Mantener 5h en la mayor temperatura)									
Lapso para ca- lentamiento h	Desviación permisible(°C)	Itinerarios							
		A	B	C	D	E	F	G	H
1	±28	750	950	950	875	815	950	950	950
2	±14	1100	1300	1300	1250	1220	1300	1300	1300
3	± 8	1200	1400	1475	1350	1290	1450	1475	1475
4	± 8	...	...	1565	...	...	1500	1565	1565
5	± 8	...	...	1600	...	...	...	1600	1600
6	± 8	...	...	...	...	...	...	1630	1630
6.5	± 8	...	...	...	...	...	...	1650	1650
7	± 8	...	...	...	...	...	...	...	1665
8	± 8	...	...	...	...	...	...	...	1690
8.5	± 8	...	...	...	...	...	...	...	1700
									por 5h



## GRAVEDAD ESPECIFICA VERDADERA DE MATERIALES REFRACTARIOS (18)

Este método no es aplicable a materiales que son atacados por el agua.

### APARATOS

Balanza analítica y pesas, un picnómetro de 50 ml con un tubo capilar en la tapa, desecador, un aparato apropiado para producir un vacío de 12.7 a 25.4 mmHg de mercurio y agua destilada a temperatura ambiente.

### PREPARACION DE LA MUESTRA

a) Tomar piezas del tamaño de una nuez de posiciones diferentes en una muestra sólida y excluir la parte de la superficie exterior original.

b) Triturarlas a un tamaño máximo de 3.2 mm. El material molido deberá mezclarse cuidadosamente y reducir la muestra a 50 g.

c) Pulverizar estos 50 g de muestra en un mortero de ágata hasta menos malla No 100. Quitar por medio de un imán algún material magnético que se haya introducido durante la molienda. Tener cuidado con todos los pasos de la preparación de la muestra de no excluir algunas porciones que son difíciles de molerse y evitar así algún muestreo selectivo.

### PROCEDIMIENTO

1.- Secar hasta peso constante los 50 g de muestra a 105-110°C y colocarla en un pesa filtro de vidrio y taparlo. Hacer ensayos por duplicado en muestras de 50 g. Todos los pesos se deberán registrar al 0.0001 g.

2.- Secar de igual modo el picnómetro y el tapón, enfriarlos en desecador, pesarlos en una balanza analítica y el peso registrarlo como P. Enseguida llenar el picnómetro con agua destilada a temperatura ambiente, t, la cual debe estar entre 15.6 a 23.9°C y no variar por más de 0.3 °C durante el ensayo, pesar otra vez con el tapón puesto, registrando el peso como W<sub>1</sub>. Entonces vaciar y secar otra vez.

3.- Colocar en el picnómetro seco aproximadamente 1.5 ml de muestra; pesar el picnómetro, el tapón y la muestra y registrar el peso como peso W. Llenar el picnómetro de un cuarto a la mitad de su capacidad con agua destilada, y hervir el agua (a ebullición suave para evitar pérdidas) por 10-15 minutos. Dejar enfriar a temperatura ambiente t en baño de agua, llenar con agua destilada (hasta sobreflujo a través del capilar al colocar el tapón), secar el exceso de agua frotándolo cuidadosamente con una toalla seca. Enseguida se pesa el picnómetro y el contenido, reportar el peso como W<sub>2</sub>.

### CALCULOS

La gravedad específica verdadera se deberá calcular de acuerdo con la fórmula siguiente.

$$\text{Gravedad específica } t/t = \frac{W - P}{(W_1 - P) - (W_2 - W)}$$

En donde:

t = La temperatura del material y del aguas.

P = el peso del picnómetro tapado.

W = el peso del picnómetro tapado y la muestra.

W<sub>1</sub> = el peso del picnómetro tapado con agua y

W<sub>2</sub> = el peso del picnómetro tapado, la muestra y el agua.



**POROSIDAD APARENTE, ABSORCION DE AGUA, GRAVEDAD ESPECIFICA APARENTE Y DENSIDAD VOLUMETRICA. (18).**

Este método no es aplicable a refractarios que son atacados por agua.

**PREPARACION DE LA MUESTRA**

a) Deberá consistir de un mínimo de 5 ladrillos rectos o unidades similares de 228 mm, de los cuales cada uno servirá para un ensayo, tendrán un volumen de 410 ó 490 cm<sup>3</sup> aproximadamente y cuando se trate de ladrillos rectos de 228 mm se cortarán de modo que la muestra sea sólo un cuarto de ladrillo, obtenido de la siguiente forma: se parte por la mitad el ladrillo a lo largo de un plano paralelo a la cara de 228x64 mm y a lo largo de un plano paralelo a la cara de 114x64 ó 76 mm. Cuando se ensaya con formas grandes, la muestra debe consistir de varios cortes los cuales incluyan porciones del centro y del exterior de la pieza.

b) Limpiar la muestra de toda partícula adherida externamente.

c) No se deben usar partículas que esten defectuosas a simple vista.

**PESO SECO, D**

1.- Secar la muestra a peso constante a 105-110 °C y determinar el peso seco D en gramos aproximando al 0.1 g.

2.- Este procedimiento de secado sólo se omite cuando se sabe que la muestra esta seca, como puede ser el caso con las muestras que son tomadas directamente del horno.

3.- La determinación del peso seco puede hacerse antes o después de la operación de ebullición. Usualmente se determina antes y sin embargo cuando las muestras son friables o no hay evidencia de que las partículas se hayan desprendido durante la ebullición, la muestra se deberá secar y determinar el peso suspendido "S" y el peso saturado "W". Y usar este segundo peso en todos los cálculos apropiados.

**EBULLICION**

a) Colocar la muestra en agua y hervirla durante dos horas. La muestra debe estar completamente cubiertas por el agua y no en contacto con el fondo del recipiente.

b) Enfriar a temperatura ambiente, se puede acelerar el enfriamiento por medio de chorro de agua.

**PESO SUSPENDIDO, S**

a) Determinar el peso, S, en gramos pesado al 0.1 g, de cada muestra después de la ebullición y mientras esta suspendida en agua.

b) Esta pesada se realiza usualmente suspendiendo la muestra en un lazo o cabestro de alambre de cobre de 0.643 mm de diámetro colgada de un brazo de balanza. La balanza deberá ser equilibrada previamente con el alambre en su lugar e introducido en el agua a la misma profundidad que cuando se usa con la muestra de refractarios en su lugar.

**PESO SATURADO, W**

Después que se determine el peso suspendido, secar la superficie de la muestra ligeramente con un paño de lino suave o algodón humedecido y determinar el peso saturado, W, pesando al aire en gramos con aproximación al 0.1 g. Un secado excesivo



introducirá error debido a que se quita agua de los poros de la muestra.

#### VOLUMEN EXTERIOR, V

El volumen V, en centímetros cúbicos de la muestra ensayada se obtiene sustrayendo el peso suspendido del peso saturado, ambos en gramos, como sigue:

$$V = W - S$$

Esta expresión asume que 1 centímetro cúbico de agua pesa 1 gramo. Esto es verdadero alrededor de 3 partes en 1000 para agua a temperatura ambiente.

#### VOLUMEN DE PORCIONES DE POROS ABIERTO E IMPERMEABLES

El volumen de poros abiertos y el volumen de las porciones impermeables de la muestra puede calcularse como sigue:

$$\text{Volumen de poros abiertos en cm}^3 = W - D$$

$$\text{Volumen de porción impermeable en cm}^3 = D - S$$

#### POROSIDAD APARENTE, P

La porosidad aparente se expresa como un porcentaje de la relación del volumen de poros abiertos de la muestra a su volumen exterior y se calcula como sigue:

$$P = \frac{W - D}{V} (100)$$

#### ABSORCION DE AGUA, A

La absorción de agua, A, se expresa como el porcentaje de la relación del peso de agua absorbida a el peso de la muestra seca y se calcula como sigue:

$$T = \frac{D}{D - S}$$

#### DENSIDAD VOLUMETRICA, B

a) La densidad en volumen, B, en gramos por centímetro cúbico de una muestra es el cociente de su peso seco entre el volumen exterior, incluyendo los poros y se calcula como sigue:

$$B \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{D}{V}$$

b) Este método de determinación de la densidad en volumen es útil para revisar los valores de densidad obtenidos por el método de mediciones directas. Además éste es más exacto que el método de mediciones directas, y generalmente de valores mayores (alrededor de 0.02 a 0.04), el método de medición directa es mejor adaptado para ensayos de planta y de campo, mientras que éste involucra menor técnica, el presente método es preferible para las muestras que son marcadas profundamente o tienen contornos irregulares.



## REPORTE

a) Para cada propiedad, reportar el promedio de los valores obtenidos con un mínimo de 5 muestras y también preferiblemente los valores individuales.

b) Reportar hasta un decimal los valores de porosidad aparente y el de absorción de agua, y con dos decimales los de gravedad específica y de la densidad volumétrica.



## DETERMINACION DE SILICIO Y OXIDO DE HIERRO. (19, 20, 21 y 22).

### REACTIVOS

- 1.- Acido clorhídrico, HCl.
- 2.- Acido nítrico, HNO<sub>3</sub>.
- 3.- Acido perclórico, HClO<sub>4</sub>.
- 4.- Acido fluorhídrico, HF.
- 5.- Persulfato de potasio o de sodio, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ó Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.
- 6.- Cloruro de amonio, NH<sub>4</sub>Cl.

### SOLUCIONES

- 1.- HCl (1:10).
- 2.- HCl (1:1).
- 3.- Rojo de metilo.
- 4.- Cloruro de amonio NH<sub>4</sub>Cl 20 g/l.
- 5.- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9).
- 6.- Cloruro estanoso.
- 7.- NH<sub>4</sub>OH (1:1)

### MATERIAL

- 1.- 1 cápsula de porcelana de 210 ml.
- 2.- Un vaso precipitado de 400 ml.
- 3.- Papel filtro sin cenizas (Whatman No. 541 de 9 cm de diámetro)

### PREPARACION DE LA MUESTRA

Tomar una muestra representativa, molerla en un mortero de ágata y usarla a menos malla No. 100, secarla de 105-110 °C.

### PROCEDIMIENTO

- 1.- Pesar 1.0000 g de muestra en una cápsula de porcelana de 210 ml. Humedecer los sólidos con un poco de agua, agregar lentamente 20 ml de HCl, tapar y calentar hasta disolución completa, en caso de quedar algún sólido pegado, romperlo y agitar de vez en cuando con una varilla de vidrio.
- 2.- En caso de que no se disuelva completamente la muestra, continuar en el paso 27.
- 3.- Si la muestra se disolvió en el paso 1, dejar enfriar y agregar de 5 a 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado con objeto de eliminar el peligro de explosión al agregar el ácido perclórico, de tal modo que el ácido nítrico reacciona con la materia oxidable (materia orgánica). Dejar que termine de reaccionar.
- 4.- Agregar 8 ml de HClO<sub>4</sub> y evaporar hasta humos blancos densos de HClO<sub>4</sub>. Cubrir y hervir así hasta que el ácido refluje durante 10 a 15 minutos. Retirar de la parrilla, enfriar, mojar con unos pocos mililitros de agua y 5 ml de HCl y calentar durante pocos minutos, agregar 50 ml de agua caliente, calentar casi a ebullición.
- 5.- Filtrar a través de papel filtro sin cenizas. Lavar el papel y el precipitado 10 veces con HCl (1:10) caliente, enseguida lavar 3 veces con agua caliente.
- 6.- Regresar el filtrado a la cápsula en la que fue hecha la primera evaporación, agregar 2 ml de HClO<sub>4</sub> y evaporar hasta humos blancos de HClO<sub>4</sub> y hervir como en el paso 4.
- 7.- Enfriar, filtrar y lavar como en el paso 5. Reservando el filtrado A en un vaso de 400 ml.
- 8.- Colocar ambos papeles y precipitados en un crisol de platino tarado, secar el papel y después quemarlo para eliminar el carbono y enseguida calcinar en una mufla a 1000 °C hasta peso constante. Enfriar en desecador y pese el crisol con el SiO<sub>2</sub> impuro.



9.- Agregar al crisol 2 gotas de  $H_2SO_4$  (1:1) y 1 ml de HF. Tapar el crisol y calentarlo en parrilla durante 5 ó 10 minutos, luego quitar la tapa y evaporar a sequedad a calor moderado, hasta la evaporación del  $H_2SO_4$ .

10.- Calcinar durante 15 minutos a 1000 °C. Enfriar en desecador y pesar otra vez. La diferencia entre el peso anterior y éste representa el peso de  $SiO_2$ .

11.- Cepillar el residuo a una cápsula de porcelana (para evitar la pérdida del platino por la acción del persulfato y así mismo evitar que éste interfiera con la determinación).

12.- Fundir este residuo con una pequeña cantidad de  $K_2S_2O_7$  ó  $Na_2S_2O_7$ , calentando hasta fusión completa. Dejar enfriar.

13.- Disolver el fundido en una pequeña cantidad de agua y agregarlo a el filtrado A reservado en el paso 7.

14.- Diluir a 150-200 ml, agregar 5 gramos de  $NH_4Cl$  y 3 gotas de solución de indicador de rojo de metilo.

15.- Calentar casi a ebullición y agregar lentamente  $NH_4OH$  (1:1) hasta que el indicador cambie a un color amarillo (solución ligeramente alcalina).

16.- Hervir para eliminar el exceso de amonio (1-2 min). Dejar asentar durante unos minutos y decantar a un papel filtro sin cenizas. Lavar con  $NH_4Cl$  (20 g/l) caliente.

17.- Regresar el precipitado y el papel a el vaso original, agregarle 50 ml de agua caliente y 10 ml de HCl, agitar hasta disolver el precipitado y macerar bien el papel. Diluir con agua caliente aproximadamente a 200 ml.

18.- Agregar 3 gotas de indicador rojo de metilo y precipitar con  $NH_4OH$  (1:1), hervir y filtrar de igual modo que anteriormente (paso 15 y 16). Finalmente lavar con agua caliente.

19.- Colocar el papel con el precipitado en un crisol de platino tarado y calcinar el papel y luego llevarlo a 1200 °C hasta peso constante (15-20 minutos es suficiente). Enfriar en desecador y pesar. Este residuo consiste de una mezcla de óxidos ( $R_2O_3$ ) que en su mayoría es  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  en menor cantidad  $TiO_2$  y en ocasiones  $P_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$  y  $SiO_2$  como impureza.

#### DETERMINACION DE FIERRO

20.- Cepillar el residuo del crisol de platino y pasarlo a un crisol o cápsula de porcelana fundir con  $K_2S_2O_7$  ó  $Na_2S_2O_7$  (persulfato de sodio o potasio), calentando hasta fusión completa. Dejar enfriar.

21.- Disolver la fusión con 50 ml de  $H_2SO_4$  (1:9) y calentar hasta vapores. Enfriar, diluir con agua y filtrar el resto de  $SiO_2$ , lavar con agua caliente. Reservar el filtrado para la determinación de  $Fe_2O_3$ .

22.- Calcinar el  $SiO_2$  en un crisol de platino. Pesar. Tratar el precipitado con 5 ml de HF y 2-3 gotas de  $H_2SO_4$ . Evaporar a sequedad, calcinar y pesar. La pérdida en peso es el  $SiO_2$  que se deberá añadir al determinado anteriormente y también deducirlo del peso de  $R_2O_3$ .

23.- Evaporar el filtrado obtenido en el paso 21 hasta aproximadamente a 75 ml. Enfriar y agregar 25 ml de HCl (1:1) y calentar a ebullición.

24.- Reducir el hierro agregando gotas poco a poco de solución de  $SnCl_2$  con agitación constante del vaso hasta que la solución sea decolorada.



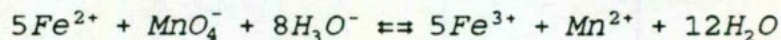
Ocurre la siguiente reacción:  $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

Agregar una gota en exceso. Enfriar rápidamente al chorro de agua, enseguida agregar de una sola vez 15 ml de solución saturada de  $HgCl_2$  (para oxidar el exceso de cloruro estanoso). Dejar reposar por 3 minutos.

25.- Transferir a un vaso de 1000 ml que contenga 300 ml de agua fría y 25 ml de solución de  $MnSO_4$ , agregándole el agua con que se lavó el vaso anterior.

26.- Titular con solución de  $KMnO_4$  0.04 N, con agitación constante, hasta un rosa permanente que indica el punto final.

La reacción de titulación es:



27.- Para las muestras que no se disuelven completamente en el paso 1. Disolver con agua y filtrar en papel filtro sin cenizas, lavar con agua los sólidos restantes. Reservar el filtrado.

28.- Pasar el papel con el residuo a un crisol de platino y quemar completamente el papel, después mezclar con un poco de carbonato de sodio anhidro y cubrirlo con un poco más.

29.- Calentar gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 1100 °C y mantenerlo así hasta fusión completa y transparente.

30.- Enfriar y disolver la pasta con  $HCl$  (1:1). Cuando la disolución sea completa juntar la solución con el filtrado reservado en el paso 27. Lavar bien el crisol con  $HCl$  (1:1).

31.- Continuar la determinación tratando esta solución como se indica a partir del paso 3.

#### CALCULOS

$$\% Si = \frac{(46.74) \cdot A}{B}$$

Donde:

A= Peso de  $SiO_2$  en g,  
B= peso de muestra en g.

$$\% Fe = \frac{(0.5) \cdot N \cdot V}{P}$$

Donde:

N= Concentración normal del  $KMnO_4$ ,  
V= volumen gastado de  $KMnO_4$  y  
P= peso de la muestra en g.



## INDICE DE AZUL DE METILENO DE UNA ARENA (DETERMINACION DE ARCILLA ACTIVA). (56)

### EQUIPO

- 1.- Balanza analítica.
- 2.- Mezclador.
- 3.- Medidor de pH.
- 4.- Matraz de 600 ml.
- 5.- Bureta de 25 ml.
- 6.- varilla de vidrio.
- 7.- Papel filtro.

### REACTIVOS

- 1.- Solución de azul de metileno (1 ml = 0.01 meq). Guardarla en la obscuridad.
- 2.- Acido sulfúrico 0.1 N.
- 3.- Agua destilada.

### PREPARACION DE LA MUESTRA

La muestra se debe secar previamente en un recipiente de metal o de porcelana a 100-110 °C durante 24 horas en una estufa y guardarse en desecador.

### PROCEDIMIENTO

- 1.- Transferir 2.00 g de arena a un matraz de 600 ml.
- 2.- Agregar 300 ml de agua destilada y agitar la mezcla hasta que la arena se disperse uniformemente.
- 3.- Medir el pH a la mezcla y establecerlo en 2.5-3.8 con ácido sulfúrico. Continúe agitando mientras se ajusta el pH y 10 a 15 minutos después de la última adición.
- 4.- Verificar que el pH no se haya desajustado y si esto ocurre agregue más ácido si es necesario.
- 5.- Llene la bureta con la solución de azul de metileno, y agregue 5 ml de la solución a la mezcla y agite por 1 ó 2 minutos.
- 6.- Saque una gota de la mezcla con la varilla de vidrio y déjela caer sobre el borde de un papel filtro.
- 7.- Observe la apariencia de la gota sobre el papel, el punto final lo indica la formación de un halo azul leve alrededor de la gota. Continúe agregando la solución de azul de metileno en incrementos de 1.0 ml agitando después de cada adición de 1 a 2 minutos, hasta alcanzar el punto final. Para arenas con índices de azul de metileno altos se puede probar después de 2 ó 3 incrementos de 5 ml y agitar 1 a 2 minutos.
- 8.- Cuando se alcance el punto final agite 2 minutos y compruebe este punto.



## CALCULOS

Calcule el índice de azul de metileno como sigue:

$$IAM = \frac{E \cdot V(100)}{P}$$

En donde:

IAM = Es el índice de azul de metileno para la arena en meq/100 g de arena,  
E = miliequivalentes de azul de metileno por ml,  
V = ml de azul de metileno gastados en la titulación, y  
P = gramos de muestra seca.

Los cálculos pueden ser facilitados usando la multiplicación de factores en donde la muestra es 2.00 g y la solución titulante de azul de metileno es 0.01N:

$$IAM = \frac{(0.01)(V)100}{2} = 0.5 V$$

Registre el índice de azul de metileno para la arena.

## PRECISION Y EXACTITUD.

La precisión de este método del IAM es de  $\pm 0.25$  meq/0.100 g de arcilla. La exactitud de este método no puede ser especificado, porque el valor de IAM no se puede relacionar directamente a una característica de la arcilla de medición fácil.



## DETERMINACION DE LA PERMEABILIDAD DE ARENAS. (23)

La permeabilidad se define como la propiedad física de la masa moldeada de una mezcla de arena que permita el paso de gas a través de la misma. Se determina por el flujo de aire bajo presión normal que puede pasar a través de la muestra cilíndrica normalizada por AFŞ que es de 50.8 mmx50.8 mm bajo presión también normalizada.

Para el ensayo de este método se usa un instrumento como el de la fig. 2.9, sin ningún orificio. Este instrumento tiene un tambor grabado en la superficie exterior con marcas calibradas de 0, 1000 y 2000 cm<sup>3</sup>, que suministra 2000 cm<sup>3</sup> de aire ( $\pm 1\%$ ) bajo una presión de 10 g/cm<sup>2</sup> cuando el tambor se mueve desde la marca de calibración 0 hasta la de 2000 cm<sup>3</sup>.

**Preparación de la probeta.** Pesar la cantidad suficiente de arena humedecida de la muestra preparada para formar una probeta, de modo que ya apisonada sea de 50.8 mm  $\pm 0.793$  de altura y 50.8 mm  $\pm 0.025$  mm de diámetro, es preparada con el pisón normalizado para arena (fig. 2.10). La probeta para ensayar arena a temperatura elevada es de 28.6mm de diámetro y de 50.8 mm de largo. Colocar la arena en el recipiente tubular que descansa sobre el pedestal del tubo. Colocar el pedestal y el tubo de la probeta con la arena en posición bajo el pisón, teniendo cuidado de mantener el tubo en posición vertical para no estorbar la arena suelta en el tubo.

Bajar suavemente la cabeza del pisón dentro del recipiente tubular de la probeta hasta que lo sostenga la arena. Levantar lentamente el peso del pisón, hasta que la altura sea de 50.8 mm y entonces dejarlo caer. Repetir esto dos veces, para hacer un total de tres golpes. Un levantamiento rápido y descuidado del peso puede ocasionar que éste golpee contra el anillo de la varilla del pisón, levantando a este último y por tanto causando la caída del peso por más de 50.8 mm. Se puede preparar la probeta con 3 golpes pero si con estos no se logra la dureza del molde se pueden dar más o menos golpes. Si la probeta no queda dentro de la tolerancia permitida en altura se debe descartar y preparar otra.

### PROCEDIMIENTO

Con la probeta en el extremo superior del tubo portaprobeta, colocar el tubo en el pocillo de mercurio en tanto se mantiene el tambor suspendido sobre el agua.

Entonces dejar asentar el tambor en el agua y abrir la válvula que permite que el aire que está dentro del tambor pase a través de la probeta. Con un cronómetro, medir el tiempo que tarda en pasar 2000 cm<sup>3</sup> de aire. Se permite usar volúmenes de aire menores de 2000 cm<sup>3</sup> para ahorrar tiempo. Deben hacerse las correcciones adecuadas al calcular el valor de la permeabilidad. Mientras el aire pasa a través de la probeta y tan pronto la presión se mantenga fija, leer la presión indicada en el manómetro y registrarla en g/cm<sup>2</sup>.

La permeabilidad se expresa como el volumen de aire en centímetro cúbicos que pasa por minuto, bajo una presión de un g/cm<sup>2</sup> a través de una probeta de un centímetro cuadrado de superficie transversal y un centímetro de altura. El valor numérico de la permeabilidad se determina con la siguiente fórmula:



$$P = \frac{v \cdot h}{p \cdot a \cdot t}$$

En donde:

P = número de permeabilidad  
 v = volumen en cm<sup>3</sup> de aire que pasa a través de la probeta (2000 cm<sup>3</sup>)  
 h = altura de la probeta en cm( 5.08 cm)  
 p = presión del aire en g/cm<sup>2</sup>  
 a = superficie transversal de la probeta en cm<sup>2</sup> (20.268 cm<sup>2</sup>)  
 t = tiempo en minutos  
 p y t se determinan durante el ensayo, mientras que los otros valores son constantes, por lo tanto la fórmula queda:

$$P = \frac{501.2}{p \cdot t}$$

Debe hacerse la corrección necesaria para los cambios en la temperatura y en la presión barométrica. Los datos necesarios se encuentran en las tablas 2.4 y 2.5.

**Método para medir permeabilidad usando un medidor de permeabilidad de lectura directa.**

Existen medidores de permeabilidad de lectura directa (fig. 2.23) para la medición de la permeabilidad en verde y en seco de arenas para fundición, macho, pinturas y materiales de recubrimiento, refractarios y otra sustancias porosas. Se pueden obtener lecturas directas de permeabilidad equivalentes a la norma de la AFS en forma automática o por medio de un cronómetro.

Un gasómetro se mantiene libre de fricción debido a un sello de agua de 2.54 cm de ancho en el cual flota el tambor del gasómetro. La presión de aire de 10 g/cm<sup>2</sup> es constante y precisa en cualquier momento y a cualquier nivel del tambor. Un motor sincrónico impulsa la manecilla del reloj de permeabilidad. La carátula del reloj es de 15.24 cm de diámetro, con escalas para lecturas directas de 2.6 a 500 de permeabilidad. Está provisto con una mira para que se pueda anotar con precisión las marcas de calibración que pasan sobre el tambor. La permeabilidad cronométrica normalizada puede determinarse utilizando la totalidad de los 2000 cm<sup>3</sup> de aire.

Además de este equipo, existen otros equipos para medir permeabilidad: un medidor eléctrico de permeabilidad y uno de diseño antiguo con un orificio.



TABLA 2.4

Tiempo para pasar 2000 cm<sup>3</sup> de aire a través de un orificio pequeño bajo diversas presiones barométricas y temperaturas atmosféricas. (23)

Temperatura	Lecturas barométricas en mmHg. Escala corregida a 0°C.									
°C	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765
40	4:14.6	4:15.6	4:16.6	4:17.6	4:18.6	4:19.6	4:20.6	4:21.6	4:22.6	4:23.6
38	4:15.4	4:16.4	4:17.4	4:18.4	4:19.4	4:20.4	4:21.4	4:22.4	4:23.4	4:24.4
36	4:16.1	4:17.1	4:18.1	4:19.1	4:20.1	4:21.1	4:22.1	4:23.1	4:24.1	4:25.1
34	4:16.8	4:17.8	4:18.8	4:19.8	4:20.8	4:21.8	4:22.8	4:23.8	4:24.8	4:25.8
32	4:17.6	4:18.6	4:19.6	4:20.6	4:21.6	4:22.6	4:23.6	4:24.6	4:25.6	4:26.6
30	4:18.3	4:19.3	4:20.3	4:21.3	4:22.3	4:23.3	4:24.3	4:25.3	4:26.3	4:27.3
28	4:19.0	4:20.0	4:21.0	4:22.0	4:23.0	4:24.0	4:25.0	4:26.0	4:27.0	4:28.0
26	4:19.8	4:20.8	4:21.8	4:22.8	4:23.8	4:24.8	4:25.8	4:26.8	4:27.8	4:28.8
24	4:20.5	4:21.5	4:22.5	4:23.5	4:24.5	4:25.5	4:26.5	4:27.5	4:28.5	4:29.5
22	4:21.3	4:22.3	4:23.3	4:24.3	4:25.3	4:26.3	4:27.3	4:28.3	4:29.3	4:30.3
20	4:22.0	4:23.0	4:24.0	4:25.0	4:26.0	4:27.0	4:28.0	4:29.0	4:30.0	4:31.0
18	4:22.7	4:23.7	4:24.7	4:25.7	4:26.7	4:27.7	4:28.7	4:29.7	4:30.7	4:31.7
16	4:23.5	4:24.5	4:25.5	4:26.5	4:27.5	4:28.5	4:29.5	4:30.5	4:31.5	4:32.5
14	4:24.2	4:25.2	4:26.2	4:27.2	4:28.2	4:29.2	4:30.2	4:31.2	4:32.2	4:33.2
12	4:24.9	4:25.9	4:26.9	4:27.9	4:28.9	4:29.9	4:30.9	4:31.9	4:32.9	4:33.9
10	4:25.7	4:26.7	4:27.7	4:28.7	4:29.7	4:30.7	4:31.7	4:32.7	4:33.7	4:34.7
8	4:26.4	4:27.4	4:28.4	4:29.4	4:30.4	4:31.4	4:32.4	4:33.4	4:34.4	4:35.4
6	4:27.1	4:28.1	4:29.1	4:30.1	4:31.1	4:32.1	4:33.1	4:34.1	4:35.1	4:36.1
4	4:27.9	4:28.9	4:29.9	4:30.9	4:31.9	4:32.9	4:33.9	4:34.9	4:35.9	4:36.9
2	4:28.6	4:29.6	4:30.6	4:31.6	4:32.6	4:33.6	4:34.6	4:35.6	4:36.6	4:37.6

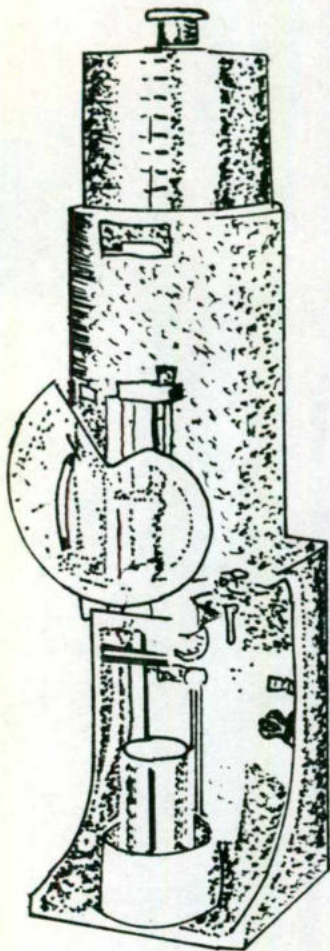
Tabla 2.5

Tiempo correcto en segundos para pasar 2000 cm<sup>3</sup> de aire a través de un orificio grande bajo diversas presiones barométricas a temperaturas atmosféricas. (23)

Temperatura	Lecturas barométricas en mmHg. Escala corregida a 0°C									
°C	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765
40	27.7	27.8	27.9	28.1	28.2	28.4	28.5	28.7	28.8	29.0
38	27.8	27.9	28.1	28.2	28.4	28.5	28.6	28.8	28.9	29.1
36	27.9	28.0	28.2	28.3	28.5	28.6	28.8	28.9	29.1	29.2
34	28.0	28.2	28.3	28.4	28.6	28.7	28.9	29.0	29.2	29.3
32	28.1	28.3	28.4	28.6	28.7	28.9	29.0	29.1	29.3	29.4
30	28.2	28.4	28.5	28.7	28.8	29.0	29.1	29.3	29.4	29.6
28	28.4	28.5	28.7	28.8	28.9	29.1	29.2	29.4	29.5	29.7
26	28.5	28.6	28.8	28.9	29.1	29.2	29.4	29.5	29.6	29.8
24	28.6	28.7	28.9	29.0	29.2	29.3	29.5	29.6	29.8	29.9
22	28.7	28.8	29.0	29.1	29.3	29.4	29.6	29.7	29.9	30.0
20	28.8	29.0	29.1	29.3	29.4	29.6	29.7	29.9	30.0	30.1
18	29.0	29.1	29.2	29.4	29.5	29.7	29.8	30.0	30.1	30.3
16	29.1	29.2	29.4	29.5	29.6	29.8	29.9	30.1	30.2	30.4
14	29.2	29.3	29.5	29.6	29.8	29.9	30.1	30.2	30.4	30.5
12	29.3	29.4	29.6	29.7	29.9	30.0	30.2	30.3	30.5	30.6
10	29.4	29.6	29.7	29.9	30.0	30.1	30.3	30.4	30.6	30.7
8	29.5	29.7	29.8	30.0	30.1	30.3	30.4	30.6	30.7	30.9
6	29.6	29.8	29.9	30.1	30.2	30.4	30.5	30.7	30.8	31.0
4	29.8	29.9	30.1	30.2	30.4	30.5	30.6	30.8	30.9	31.1
2	29.9	30.0	30.2	30.3	30.5	30.6	30.8	30.9	31.1	31.2



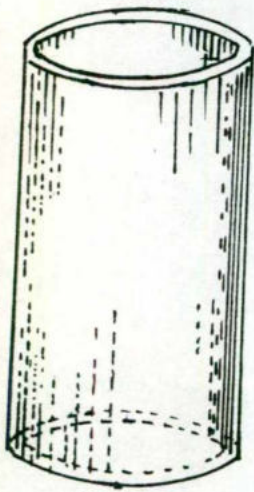
Figura 2.9. Instrumento para medir la permeabilidad por flujo de aire (modelo antiguo), al cual se ha adjuntado una taza de mercurio. (23).



50.8 mm  
±0.03 mm

Extremos paralelos  
dentro de 0.05 mm

120.65 mm  
± 0.18 mm



60.325 mm

Recipiente tubular para  
comprimir la probeta de  
norma AFS.

Instrumento para apisonar la  
probeta de norma AFS.

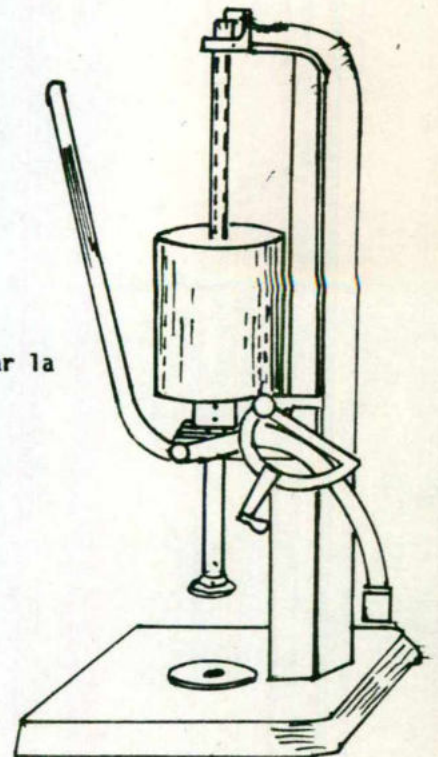


Figura 2.10 (23).



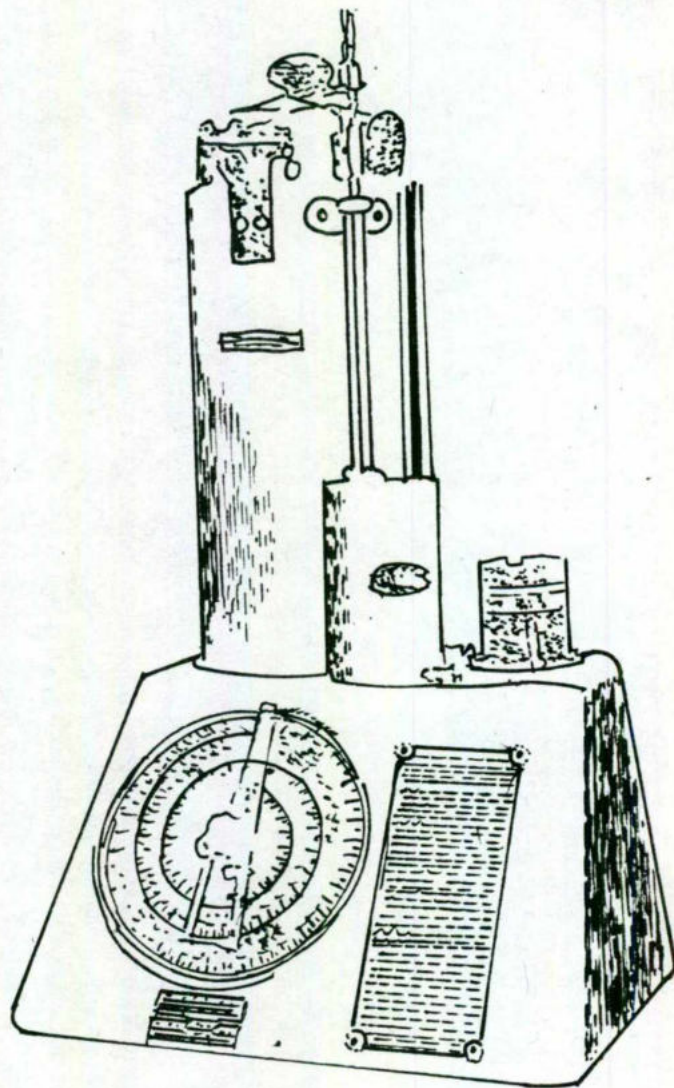


Figura 2.11. Medidor de permeabilidad de lectura directa, de diseño reciente. (23)



**METODOS PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA DE MEZCLAS DE ARENA. (23)**  
**PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN VERDE**

**Definición.** La resistencia a la compresión de una arena en verde es la resistencia máxima que una muestra es capaz de soportar cuando se la prepara, apisona y ensaya de acuerdo con un procedimiento normalizado.

**Probeta de ensayo.** Se prepara de igual modo que para el ensayo de permeabilidad.

**Equipo.** El instrumento utilizado debe estar construido de tal manera que registre una carga creciente en forma continua hasta que se produzca la rotura de la probeta (figura 2.13)

**Procedimiento para arenas de baja resistencia (fig. 2.14).** Girar el volante hacia la izquierda hasta llegar al tope. Levantar el conjunto del tubo tanto como sea posible y apretar el tornillo de fijación. Extraer la probeta directamente sobre el poste extractor del instrumento de compresión y dejar que el tubo de la probeta permanezca en su lugar por debajo de la probeta durante el ensayo. Aflojar el tornillo de fijación y bajar el conjunto tubular hasta que el tubo descansa contra el tope del fondo. Apretar el tornillo de fijación para asegurar el conjunto tubular. Elevar el manguito de bola sobre el volante para que la barra calibrada caiga a cero.

Cargar la probeta haciendo girar el volante hacia la derecha a una velocidad de  $16 \pm 2$  revoluciones en 15 segundos para el instrumento de 1.36 kg ó  $16 \pm 2$  revoluciones en 10 segundos para el instrumento de 6.8 kg. Cuando la probeta se quiebre, detener el giro del volante y leer la carga de rotura en  $\text{kg/cm}^2$  sobre la barra calibrada y anotar la carga de rotura. La carga debe aplicarse de manera uniforme, pues de lo contrario los resultados no coincidirán.

**Procedimiento para arenas de resistencia media a elevada.** Separar la probeta del tubo utilizando un poste extractor e insertar la probeta en la máquina de resistencia .

Tener cuidado de centrar la probeta sobre las caras de las cabezas de compresión. El extremo de la probeta que estaba en posición superior cuando se le apisonó debe colocarse contra la cara de la cabeza compresora situada a mano derecha. Las caras de las cabezas compresoras deben limpiarse de arena después de cada ensayo.

En los modelos accionados por motor, se recomienda ajustar la varilla inversora de tal manera que quede un espacio de 4.75 mm entre el extremo de la varilla de disparo y el peso de péndulo. Al producirse la deformación de la probeta en verde, la varilla permite que el peso del péndulo se mueva más cerca del brazo de empuje (y del disparador). El espacio u holgura es necesario para evitar que el instrumento se invierta antes de que la probeta se quiebre.

La cremallera del instrumento de resistencia debe estar seca para evitar que la arena se adhiera al engranaje. Emplear un cepillo o brocha para eliminar toda la arena del instrumento, del lugar del ensayo y de la parte superior del cuadrante del engranaje antes de cada ensayo.

Para resistencias a niveles de hasta 8.172 kg, emplear cabezas de compresión de posición del fondo. Para arenas a niveles de más de 8.489 kg, colocar las cabezas de compresión en su posición superior y leer la escala superior marcada como "compresión en seco". Este término se usa sólo para identificar la escala; en realidad es únicamente una multiplicación de la escala inferior por cinco. Las cabezas en su posición superior aumentan la relación de la carga por cinco.

La resistencia a la compresión será generalmente el promedio de tres a cinco ensayos y debe expresarse en kilogramos por centímetro cuadrado.



## DETERMINACION DE LA RESISTENCIA A LA COMPRESION DE ARENAS SECAS Y HORNEADAS

La resistencia a la compresión en seco es la resistencia máxima a la compresión que puede desarrollar una mezcla de arena humedecida.

**Preparación de la muestra.** Se prepara igual que en el ensayo de permeabilidad. Retirar el tubo de la probeta por medio de un poste extractor y proceder en la siguiente forma:

**Secado.** Cuando se aplica el ensayo a arenas que se han de usar en moldes o machos de arena en verde, la probeta debe secarse sobre un platillo plano y rígido en un horno ventilado a una temperatura 104 °C - 110 °C durante dos horas o hasta que se haya secado. Retirar la probeta del horno y permitir que se enfríe en un desecador hasta la temperatura ambiente.

**Horneado.** Cuando se aplica el ensayo a arenas para el moldeo en seco u otras mezclas que normalmente serían horneadas a una temperatura mayor de 110 °C, emplear una temperatura y un tiempo de horneado que sea apropiado a la mezcla particular.

**Especificaciones para el equipo de ensayo.** La carga será aplicada en forma continua a lo largo del eje de la probeta por medio de dos superficies planas de metal contra las superficies planas de la probeta.

**Procedimiento.** La probeta se coloca en el instrumento con el mismo lado que estaba en lo más alto del recipiente durante el apisonado contra la cabeza de compresión. La carga se aplica a una presión constante que no exceda  $9.85 \pm 1.41$  kg/cm<sup>2</sup>/min. Es esencial enfriar la probeta en desecador, pues los ensayos han demostrado que cuando no se observa esta precaución se obtienen resultados incorrectos.

## DETERMINACION DE LA RESISTENCIA AL CORTE EN VERDE

La resistencia al corte en verde es la resistencia máxima al corte que puede desarrollar una mezcla de arena humedecida.

**Probeta de ensayo.** Es preparada de igual modo que en el ensayo de permeabilidad.

**Especificaciones para el equipo de ensayo.** El ensayo al corte se hará sobre la probeta de ensayo de norma, después de habérsela retirado del tubo formador, por la aplicación uniforme de una carga a las dos mitades diametralmente opuestas de las dos superficies planas de la probeta a razón de  $1.69 \pm 0.35$  kg/cm<sup>2</sup>/min, aplicándose la carga a lo largo del eje de la probeta (fig.2.15).

Si el resultado del ensayo de una probeta varía por mucho de una serie de ensayos se debe desechar ese resultado. La resistencia al corte será generalmente el promedio de tres a cinco ensayos y debe expresarse en kilogramos por centímetro cuadrado a lo largo del eje de la probeta.

## DETERMINACION DE LA RESISTENCIA A LA TRACCION

La resistencia a la tracción de una arena de moldeo es la resistencia máxima que la mezcla es capaz de soportar cuando se la prepara, comprime y ensaya de acuerdo con los procedimientos de norma. La "resistencia a la tracción en verde" es la resistencia a la tracción de una mezcla de arena para fundición de condición humedecida. La "resistencia a la tracción en seco" es la resistencia a la tracción de una mezcla de arena para fundición que ha sido secada a 104-110 °C y enfriada a temperatura ambiente en desecador.

**Probeta de ensayo.** El tubo portaprobeta para el ensayo a la tracción, tanto en verde como en seco, será un tubo bipartido diseñado para que la probeta pueda permanecer en el tubo durante el ensayo y para que las dos mitades de tubo puedan separarse fácilmente en el centro de la probeta cuando ésta falla.



Debe notarse que, debido al diseño del tubo de probeta, no es factible colocar la base, que también sirve de tapa, sobre el extremo abierto del tubo de la probeta e invertir ésta antes del apisonado. En cambio se coloca el tubo de la probeta sobre su base y se llena cuidadosamente con el peso correcto de arena a probar. El tubo de la probeta y la base se colocan entonces directamente debajo del pisón y se procede con el apisonado de acuerdo a como se indica en la preparación de probeta para el ensayo de permeabilidad.

**Especificaciones para el equipo de ensayo.** El ensayo de resistencia a la tracción debe hacerse aplicando una carga de tracción uniforme a lo largo del eje de una probeta de ensayo bajo norma. Los siguientes renglones son aplicables, de manera específica, a la resistencia a la tracción en verde.

- La velocidad de la carga del instrumento de tracción no debe exceder  $132 \pm 44$  g/cm<sup>2</sup>/min.

- El resultado de la resistencia a la tracción en verde debe expresarse en gramos por cm<sup>2</sup>.

Los siguientes puntos se aplican, específicamente a la resistencia a la tracción en seco.

- La velocidad de la carga en el instrumento de tracción no debe exceder  $1.00 \pm 0.14$  kg/cm<sup>2</sup>/min.

- Cuando el ensayo se aplica a mezclas de arena que no se han calentado más de los 110°C, la probeta debe secarse en la estufa ventilada a 105 °C - 110 °C por dos horas o hasta que se haya secado.

- Cuando el ensayo se aplica a mezcla de arena que han sido calentada más de 110°C, la probeta debe hornearse en el tubo portaprobeta para la tracción a la misma temperatura que prevalece en la práctica de fundición.

#### ENSAYO DE HINCHAMIENTO

1.- Medir 50 cm<sup>3</sup> de bentonita en una probeta graduada.

2.- Posteriormente en una probeta de 2000 cm<sup>3</sup> llena de agua hasta el aforo, dejar caer muy lentamente la bentonita utilizando una brocha de 12.7 mm (esta operación se lleva aproximadamente 8 horas).

3.- Al finalizar la adición, leer el volumen de bentonita en la probeta.

El hinchamiento debe ser 8 volúmenes como mínimo.

#### CALCULOS

$$HINCHAMIENTO = \frac{A}{B}$$

En donde:

A = volumen de bentonita final leído en la probeta de 2000 cm<sup>3</sup>, y

B = volumen inicial de bentonita.



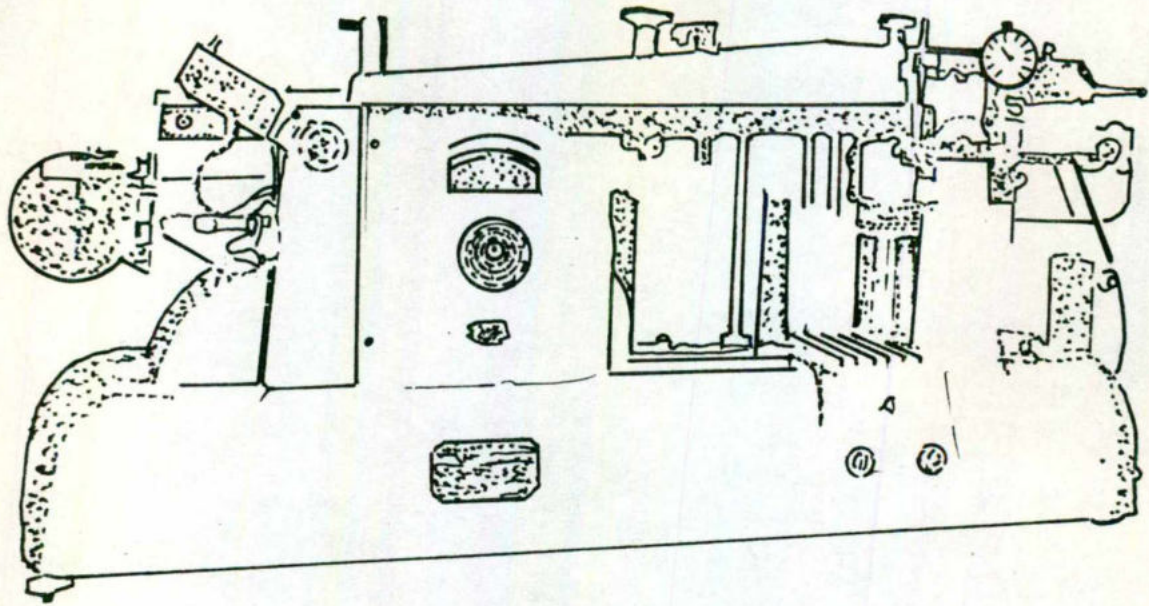


Figura 2.13 Un instrumento de tipo universal para medir la resistencia de arenas que se caracteriza por la velocidad constante de la carga. (23)

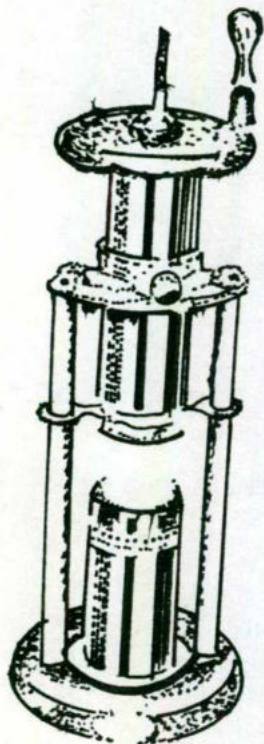


Figura 2.14. Instrumento de compresión de tipo resorte para determinar la resistencia de probetas de arena en verde. Se utiliza para arenas de baja resistencia que su carga máxima sea de  $1.06 \text{ kg/cm}^2$  (23)



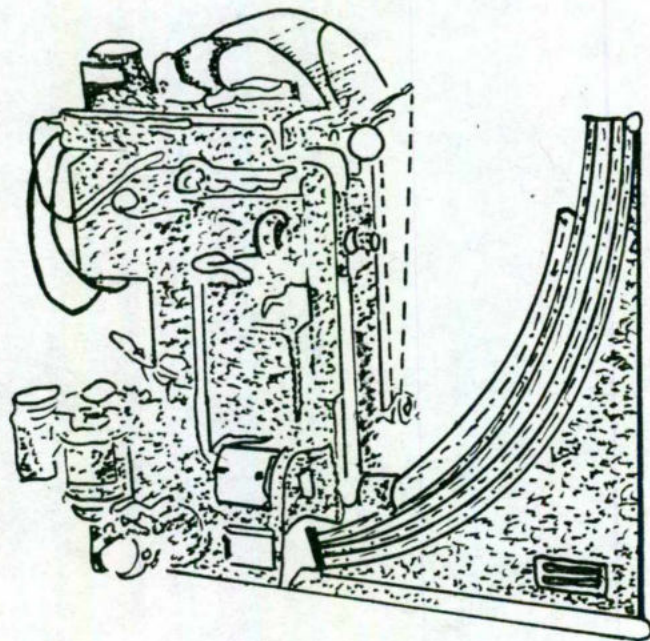


Figura 2.15 Tipo de instrumento de peso muerto, accionado por motor, para determinar la resistencia a la compresión de probetas de arena en verde con resistencias desde mediana a elevada. Con accesorios apropiados también se puede utilizar esta unidad para probetas en seco y horneadas, así como para determinar la resistencia al corte, a la tracción y transversal. (23).



## ANALISIS DE AGUAS

**GENERALIDADES.** <sup>(24)</sup>

Las aguas se clasifican por su origen en: meteóricas y telúricas.

El agua químicamente pura es aquella que no contiene sustancias disueltas, y el medio más común para obtenerse es por la destilación.

**Propiedades físicas.** El agua es un líquido incoloro, inodoro e insípido. Solidifica a 0 °C; hierve a 100 °C a presión atmosférica de 760 mmHg. Su peso específico y su calor específico son 1.

**Propiedades Químicas.** El agua a temperatura ordinaria es un compuesto muy estable, necesita más de 2200 °C para descomponerse.

Esta se combina con los óxidos no metálicos y forma ácidos. La combinación de un hidróxido con un ácido forma sal más agua.

Con algunas sustancias forma hidratos. Facilita las reacciones químicas.

**CLASES DE AGUA:**

**Agua de mar.** Esta no se puede aprovechar en la alimentación ni en la agricultura debido a la cantidad de sales que contiene.

**Aguas dulces.** Proceden de fuentes naturales como manantiales, ríos, pozos, contienen sales disueltas, pero por lo general no se aprecia su sabor. Las aguas dulces se dividen en duras y blandas.

**Aguas duras.** Son las que tienen exceso de sales de calcio y magnesio en solución. Las aguas duras no producen espuma con el jabón, por esto no sirven para lavar, y no cuecen las legumbres.

Al evaporarse estas aguas, los residuos de sus sales pueden dañar las paredes de los recipientes que las contienen.

**Agua potable.** Es aquella cuya ingestión no causa efectos nocivos a la salud, para lo cual deberá llenar los siguientes requisitos:

1.- Características físicas: de preferencia, que la turbiedad del agua no exceda del número 10 de la escala de sílice; y su color del número 20 de la escala de platino-cobalto. El agua debe ser inodora y de sabor agradable.

2.- Características químicas: Un pH de 6.0 a 8.0 para aguas naturales no tratadas.

Contenido en partes por millón de los elementos y sustancias siguientes:

- Nitrógeno (N) amoniacal hasta..... 0.50
- Nitrógeno (N) proteíco hasta..... 0.10
- Nitrógeno (N) de nitritos (con análisis bacteriológico aceptable) hasta. 0.05



- Nitrógeno (N) de nitratos hasta.....	5.00
- Oxígeno (O) consumido en medio ácido hasta.....	3.00
- Oxígeno (O) consumido en medio alcalino hasta.....	3.00
- Sólidos totales, de preferencia, hasta 500, pero tolerándose hasta.....	1000
- Alcalinidad total, expresada en CaCO <sub>3</sub> , hasta.....	400
- Dureza total, expresada en CaCO <sub>3</sub> , hasta.....	300
- Dureza permanente o de no carbonatos, expresada en CaCO <sub>3</sub> , en aguas naturales de preferencia, hasta.....	150
- Cloruros expresados en Cl, hasta.....	250
- Sulfatos, expresados en SO <sub>4</sub> , hasta.....	250
- Magnesio, expresado en Mg, hasta.....	125
- Zinc, expresado en Zn, hasta.....	15.00
- Cobre, expresado en Cu, hasta.....	3.00
- Fluoruros, expresados en Fl, hasta.....	1.50
- Hierro y Manganeso, expresados en Fe y Mn, hasta .....	0.30
- Plomo, expresado en Pb, hasta.....	0.10
- Arsénico, expresado en As, hasta.....	0.05
- Selenio, expresado en Se, hasta.....	0.05
- Cromo, hexavalente, expresado en Cr, hasta.....	0.05
- Compuestos fenólicos, expresados en fenol, hasta.....	0.001
- Cloro libre, en aguas cloradas no menos de.....	0.20
- Cloro libre, en aguas sobrecloradas, no menos de 0.20 ni más de .....	1.00

### 3.- Características bacteriológicas:

El agua debe estar libre de gérmenes patógenos procedentes de contaminación fecal humana.

Se considerará que un agua esta libre de gérmenes cuando un análisis bacteriológico cumple con:

a) Menos de veinte organismos de los grupos coli y coliforme por litro de muestra, siendo éstos todos los bacilos no esporógenos, Gram negativos, que fermenten el caldo lactosado con formación de gas.

b) Menos de doscientas colonias bacterianas por centímetro cúbico de muestra, en la placa de agar incubada a 37 °C por 24 horas.

c) Ausencia de colonias bacterianas licuantes de la gelatina, cromógenas o fétidas, en la siembra de un centímetro cúbico de muestra en gelatina incubada a 20 °C por 43 horas.

Como por lo general el agua de que se dispone para el abastecimiento de las poblaciones no reúne todos los requisitos anotados, se emplean diversos procedimientos para su potabilización o purificación, que son la filtración y la esterilización.

En la filtración se hace pasar a través de capas de arena y grava, las cuales retienen las sustancias que el agua tenía en suspensión. La esterilización tiene por objeto destruir las bacterias y gérmenes patógenos que causan enfermedades infecciosas.

La esterilización se obtiene por varios procedimientos:

- Por ebullición,
- Aplicándole productos químicos como son el cloro o el ozono,
- Por la acción del sol o de rayos ultravioleta.

Las aguas tratadas químicamente para clarificación o ablandamiento, deben satisfacer los siguientes requisitos:

a) La alcalinidad a la fenolftaleína calculada como CaCO<sub>3</sub>, deberá ser menor de 15 ppm, más 0.4 veces la alcalinidad total, con un pH inferior a 10.6.



b) La alcalinidad de carbonatos normales será menor de 120 ppm.

c) La alcalinidad total no excederá a la dureza total en más de 35 ppm, ambas calculadas como  $\text{CaCO}_3$ .

**Agua destilada.** Dicha agua es impropia para beber por no contener sales ni gases disueltos como el agua potable.

**Aguas minerales.** Son las que tienen en disolución ciertas sustancias en cantidades apreciable. Las más comunes son las que contienen  $\text{H}_2\text{S}$  y se llaman sulfhídricas (sulfurosas), las que contienen  $\text{CO}_2$  son las carbónicas y existen otras llamadas líticas, sódicas, magnésicas.

**Aguas para usos industriales.** Las industrias que preparan alimentos o elaboran bebidas necesitan agua potable; sin embargo las que se consideran propiamente industriales no necesitan ser potables y se usan en calderas, operaciones de limpieza o en el proceso mismo. En el caso de ser aguas duras se ablandan.

**Aguas residuales.** Es el líquido de composición variada proveniente de usos municipales, industrial, comercial, agrícola, etc.

Los límites máximos permisibles de coliformes totales, medidos como número más probable por cada 100 ml, en las descargas de aguas residuales de las industrias a las que nos referimos enseguida, considerando las aguas de servicio son: 10,000 como límite promedio diario y 20,000 como límite instantáneo, cuando se permita el escurrimiento libre de las aguas residuales de servicios o su descarga a un cuerpo de agua, mezclados o no con las aguas residuales del proceso industrial.

Los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales, provenientes de:

a) La industria del hierro y del acero:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	Instantáneo
- pH (unidades pH)	6-9	6-9
- Sólidos suspendidos totales (mg/l)	30	36
- Grasas y aceites (mg/l)	50	70
- N-amoniaco como $\text{NH}_4$ (mg/l)	30	36

Además se deberán incluir en las condiciones particulares de descarga, los siguientes: nitratos, fenoles, temperatura, fluoruros, zinc, cianuros, sulfuros, plomo y manganeso. (31)



b) La industria de acabados metálicos:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	instantáneo
pH(unidades de pH)	6-9	6-9
Sólidos sedimentables(ml/l)	1	1.2
Sólidos suspendidos (mg/l)	50	60
Grasas y aceites (mg/l)	10	15
Cromo hexavalente (mg/l)	0.1	0.2
Cromo total (mg/l)	0.5	1.0
Cobre (mg/l)	0.5	1.0
Níquel (mg/l)	2.0	2.4
Fierro (mg/l)	1.0	1.2
Zinc (mg/l)	0.5	1.0
Cianuro (mg/l)	0.1	0.2
Cadmio (mg/l)	0.2	0.4
Plomo (mg/l)	0.1	0.2
Aluminio (mg/l)	1.0	1.2
Bario (mg/l)	2.0	2.4
Manganeso (mg/l)	2.0	2.4

Además serán incluidos en las condiciones particulares de descarga los siguientes: demanda química de oxígeno, sólidos disueltos, temperatura, fluoruros. (32)

c) La industria de fabricación de harinas:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	Instantáneo
- pH (unidades pH)	6-9	6-9
- Sólidos suspendidos totales (mg/l)	200	240
- Demanda bioquímica de Oxígeno (mg/l)	200	240
- Demanda química de Oxígeno (mg/l)	400	480
- Sólidos sedimentables(mg/l)	1	1.2

Además se incluyen en las condiciones particulares de descarga los siguientes: Temperatura, sólidos disueltos, nitrógeno, fósforo. (34)

d) La industria de asbestos de construcción:

PARAMETROS	VALOR MAXIMO PERMISIBLE	
	Promedio diario	Instantáneo
- pH	6-9	6
- Sólidos suspendidos totales (mg/l)	60	72
- Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)	60	72
- demanda química de oxígeno (mg/l)	100	120
- Grasas y aceites (mg/l)	10	12

Además serán incluidos en las condiciones particulares de descarga los siguientes: fenoles, fierro, zinc, plomo. (35)

e) La industria de manufactura de vidrio plano:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	Instantáneo
- pH	6-9	6-9
- Grasas y aceites (mg/l)	70	85
- Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)	10	12
- Sólidos suspendidos (mg/l)	40	48

Además se incluirá en las condiciones particulares de descarga los siguientes: Temperatura, detergentes, sólidos disueltos, fósforo. (36)



f) La industria de productos de vidrio prensado y soplado:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	Instantáneo
- pH	6-9	6-9
- Sólidos suspendidos totales (mg/l)	30	35
- Grasas y aceites	10	12
- Fluoruro	30	35
- Amonio	30	35

Además serán incluidos en las condiciones particulares de descarga, los siguientes: Temperatura, sólidos disueltos, demanda química de oxígeno, plomo. (37)

g) La industria de fabricación de caucho sintético, llantas y cámaras:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	instantáneo
- pH	6-9	6-9
- Sólidos suspendidos totales (mg/l)	60	72
- Grasas y aceites	10	12
- Demanda bioquímica de oxígeno,	50	60
- Demanda química de oxígeno	250	300

Además incluir en las condiciones particulares de descarga, los siguientes: Temperatura, sólidos disueltos totales, alcalinidad/acidez, detergentes, cromo. (38)

h) La industria de laminación, extrusión y estiraje de cobre y sus aleaciones:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	Instantáneo
- pH	6-9	6-9
- Sólidos suspendidos	30	35
- Cobre (mg/l)	1	1.2
- Cromo (mg/l)	1	1.2
- Zinc (mg/l)	10	12
- Cadmio (mg/l)	0.01	0.12
- Plomo (mg/l)	5	7
- Grasas y aceites (mg/l)	10	12
- Arsénico (mg/l)	5	6

Además serán incluidos en las condiciones particulares de descarga, los siguientes: Temperatura; benceno; cloroformo; 2,6-dinitrotolueno; etilbenceno; berilio; naftaleno; antraceno; tolueno; 1,1,1-tricloroetano; tricloroetileno; antimonio; cloruro de metileno. (33)

i) La industria de asbestos textiles, materiales de fricción y selladores:

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio diario	Instantáneo
- pH	6-9	6-9
- Sólidos suspendidos totales (mg/l)	30	35
- Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)	30	35

Además serán incluidos en las condiciones particulares de descarga, los siguientes: Temperatura, metales pesados, nitrógeno, demanda química de oxígeno, sólidos disueltos, fenoles, fósforo.



## DETERMINACION DE OXIGENO DISUELTO. (26 y 27)

Para medir el oxígeno disuelto en aguas naturales (superficiales o subterráneas) y residuales existen dos métodos:

- 1.- El método yodométrico simple o modificado (De Winkler).
- 2.- Método electrométrico.

### METODO YODOMETRICO O DE WINKLER

#### PRINCIPIO

Este método yodométrico se fundamenta en la oxidación del ion manganoso o ion mangánico, ( $Mn^{+2} \longrightarrow Mn^{+4}$ ) por el oxígeno disuelto en medio fuertemente alcalino. Posteriormente, al acidificar la solución en presencia de yoduro, el ion mangánico presente ( $Mn^{+4}$ ) oxida al yoduro ( $I^-$ ) y libera yodo ( $I_2$ ) en una cantidad equivalente al oxígeno disuelto que existía originalmente en la muestra (concentración de oxígeno libre).

El yodo libre se determina con una solución de tiosulfato de sodio.

El punto final de la valoración puede observarse de dos maneras: visualmente usando como indicador almidón, o electrométicamente con un potenciómetro.

El método sin modificar debe usarse solamente en agua relativamente puras que contienen menos de 0.1 mg/l de nitrógeno como nitrito y menos de 1.0 mg/l de ion ferroso.

El método modificado tiene el mismo fundamento, sólo varía en la adición de una sustancia que evita la interferencia causada por nitritos. Tal sustancia es el nitruro de sodio  $NaN_3$ .

#### INTERFERENCIAS

a) Sustancias oxidantes o reductoras. Ciertos agentes liberan yodo de los yoduros (interferencia positiva) y algunos agentes reductores, reducen el yodo a yoduros (interferencia negativa).

b) Ciertos compuestos orgánicos interfieren con la prueba, impidiendo la sedimentación del precipitado manganoso oxidado y por el parcial oscurecimiento en el punto final de la titulación yodométrica con el indicador de almidón.

Para eliminar estas interferencias se hacen las modificaciones yodométricas: con azida, con permanganato, floculación con aluminio y la floculación con ácido sulfámico-sulfato de cobre.

#### MATERIAL Y EQUIPO

- 1.- Balanza analítica,
- 2.- Frascos para reactivos,
- 3.- Frascos de 300 ml, especiales para DBO,
- 4.- Bureta graduada de 25 ml,
- 5.- Soporte metálico,
- 6.- Pinzas para bureta,
- 7.- Pipetas Mohr de 10 ml,
- 8.- Pipetas volumétricas de 100 ml,
- 9.- Matraces de 250 ml.



**REACTIVOS:**

**Solución de sulfato manganoso.** Disolver 480 g de  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ , 400 g de  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$  ó 364g de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  en agua destilada, filtrar y diluir a un litro.

**Acido sulfúrico concentrado  $H_2SO_4$ .** Un mililitro equivale aproximadamente a 3 ml del reactivo de álcali-yoduro-azida.

**Solución de almidón.** Disolver 5-6 g de almidón en poca agua destilada. Verter en un litro de agua en ebullición, hervir por unos minutos. Emplear el líquido claro y preservarlo con la adición de 1.25 g de ácido salicílico por litro o de unas cuantas gotas de tolueno. Conservar en refrigeración.

**Solución madre de tiosulfato de sodio 0.01N.** Disolver 24.82 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  en agua destilada recién hervida y enfriada y diluir a 1 litro. Preservar con la adición de 5 ml de cloroformo o de 1 g de NaOH por litro. Es recomendable que las soluciones de tiosulfato se hagan con agua hervida para eliminar el gas carbónico y que se agregue la cantidad mencionada de NaOH con el fin de mantener la solución libre de iones hidrógeno y evitar la descomposición del ion tiosulfato con separación de azufre.

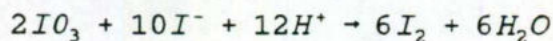


El pH resultante evita también el desarrollo de ciertos microorganismos (Thiobacillus) que aceleran la descomposición en el sentido anterior. En las soluciones de tiosulfato se acelera la descomposición cuando son expuestas a la luz y por esto se recomienda conservarlas en frascos oscuros o en frascos claros evitando la exposición constante a la acción de la luz.

**Solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025 N.** 1 ml de esta solución es equivalente a 0.200 mg de OD. Preservar por adición de 5 ml de cloroformo o 0.4 g de NaOH/l o 4 g de bórax y 5 a 10 mg de  $HgI_2$ /l. Esta solución se puede titular con biyodato [ $KH(IO_3)_2$ ] 0.025 N (una solución equivalente contiene 0.8124 g/l de biyodato) o con dicromato ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0.025 N (una solución equivalente contiene 1.226 g/l de dicromato de potasio).

**VALORACION DE LA SOLUCION DE TIOSULFATO DE SODIO (0.025 N)**

El yodo liberado es químicamente equivalente al agente oxidante que se usó:



Disolver 2 g de KI, exento de yodato, en un matraz Erlenmeyer con 100 a 150 ml de agua destilada, agregar 10 ml de  $H_2SO_4$  1:9, 20 ml de la solución valorada de biyodato o de dicromato; diluir a 200 ml; titular el yodo liberado con la solución de tiosulfato agregando el almidón hacia el final de la titulación.

$$\text{Normalidad del tiosulfato} = \frac{(X) (0.025N)}{\text{ml de tiosulfato gastados}}$$

En donde:

$$X = 20 \text{ ml de } K_2Cr_2O_7 \text{ o } KH(IO_3)_2$$

**Reactivo especial (solución de fluoruro).** Disolver 40 g de  $KF \cdot 2H_2O$  en agua destilada y diluir a 100 ml.

**Solución álcali-yoduro.** Disuelva 500 g de hidróxido de sodio (ó 700 g de hidróxido de potasio) y 135 g de yoduro de sodio (ó 150 g de yoduro de potasio) en agua y diluya a



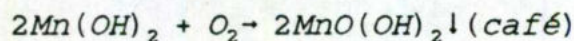
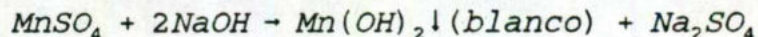
1 litro.

#### PROCEDIMIENTO

##### Sin modificación:

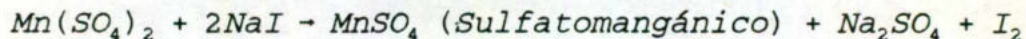
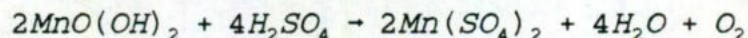
1.- Para fijar el oxígeno, adicionar a la botella de DBO que contiene la muestra, 2 ml de sulfato manganoso ( $MnSO_4$ ), cuidando que la punta de la pipeta penetre  $\approx 0.5$  cm en el seno y de igual modo agregar 2 ml del reactivo álcali-yoduro.

Las reacciones que se llevan a cabo hasta aquí son las siguientes:

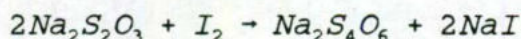


2.- Una vez agregado el álcali-yoduro, tapar la botella de DBO y agitar vigorosamente durante 30 segundos, después dejar sedimentar el precipitado. Adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) y agitar hasta la disolución total del precipitado.

Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

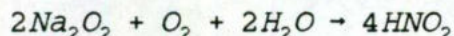


El yodo ( $I_2$ ) liberado se titula con tiosulfato (0.025 N) para formar yoduro ( $I^-$ ) y tetratioato ( $S_4O_6^{2-}$ ):

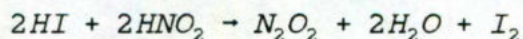


Usando una solución de almidón como indicador.

Por lo general todas las aguas contienen compuestos nitrogenados, los cuales alteran los resultados, efectuándose las reacciones siguientes:



Entonces:



Esta liberación de yodo nos altera el valor, y para evitarlo se usa la modificación de azida al método de Winkler.



## CALCULOS

$$\text{ppm de OD} = \frac{(\text{ml de tiosulfato}) (N) (Eq) (1000)}{\text{ml de muestra}}$$

Donde:

N = normalidad del tiosulfato, y  
Eq= peso equivalente del oxígeno= 8 meq

Se debe hacer la corrección por la adición de reactivos para el volumen de muestra original.

## MODIFICACIÓN CON AZIDA

### PRINCIPIO

Esta modificación elimina la interferencia provocada por los nitritos y se recomienda cuando éstos se encuentran en concentraciones mayores a 50 mg/l y que no exista más de 1 mg/l de fierro ferroso.

Deben estar ausentes otros agentes oxidantes y reductores. Si se adiciona 1 ml de solución de fluoruro de potasio antes de que la muestra se acidifique y no haya demora en la titulación, el método es aplicable aún en presencia de concentraciones de 100 a 200 mg/l de fierro férrico.

### REACTIVOS:

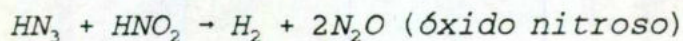
**Reativo de alcali-yoduro-azida.** Preparar el reactivo por cualquiera de los dos procedimientos:

- 1) Agregar al litro de solución álcali-yoduro 10 g  $\text{NaN}_3$  de sodio disueltos en agua.
- 2) Disolver 400 g de NaOH en 500 ml de agua destilada hervida y fría; enfriar ligeramente, y entonces disolver 900 g de NaI en la solución caústica. Aparte disolver 10 g de  $\text{NaN}_3$  en 40 ml de agua destilada, adicionarlo a la solución anterior y diluir a un litro. El volumen final puede ser ligeramente superior a un litro por las concentraciones muy altas de las sales disueltas. La cantidad de NaI es suficiente para concentraciones superiores a 40 mg/l de OD. Si se usa este reactivo modificar el procedimiento en los siguientes volúmenes: 2.5 ml de reactivo de álcali-yoduro- azida y 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

### PROCEDIMIENTO

Esta modificación consiste en agregar azida de sodio ( $\text{NaN}_3$ ) al reactivo álcali-yoduro, para formar el álcali-yoduro-azida.

La azida nos impide la interferencia de los compuestos nitrogenados de la siguiente forma:



Todo el procedimiento es igual al descrito en el procedimiento sin modificación.



## MODIFICACIÓN CON PERMANGANATO

Usar esta modificación sólo en muestras que contengan hierro ferroso.

### REACTIVOS

**Solución de permanganato de potasio.** Disolver 6.3 g de  $\text{KMnO}_4$  en agua destilada y diluir a 1 litro.

**Solución de oxalato de potasio.** Disolver 2 g de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de agua destilada, 1 ml de esta solución es suficiente para la reducción de aproximadamente 1.1 ml de la solución de  $\text{KMnO}_4$ .

### PROCEDIMIENTO

A la muestra que se encuentra en el frasco de DBO adicionarle exactamente 0.7 ml de ácido sulfúrico cocentrado, en seguida 1 ml de permanganato y 1 ml de la solución de fluoruro de potasio. Tapar el frasco y mezclar por inversión.

La cantidad de permanganato adicionado debe ser suficiente para obtener un tinte violeta que persista por 5 minutos. Si el color desaparece antes, adicionar un poco más de permanganato, pero evitar el exceso.

Eliminar el color del permanganato completamente mediante la adición de 0.5 a 1.0 ml de solución de oxalato de potasio, mezclar bien y dejar reposar en la obscuridad para facilitar la reacción. Excesos de oxalato de más de 0.5 ml causan resultados bajos. La decoloración debe ocurrir de 2 a 10 minutos.

Seguir todo el procedimiento de la determinación sin modificación (con el reactivo con azida).

## MODIFICACIÓN CON LA FLOCULACIÓN CON ALUMINIO

Se usa para eliminar la interferencia de las muestras con alto contenido de sólidos suspendidos que pueden consumir cantidades apreciables de yodo en solución ácida.

### REACTIVOS

**Solución de aluminio.** Disolver 10 g de sulfato de potasio y aluminio  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , en agua destilada y diluir a 100 ml.

**Hidróxido de amonio concentrado,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .**

### PROCEDIMIENTO

Colocar la muestra en un frasco con tapón de vidrio, de 500 a 1000 ml de capacidad.

Adicionarle 10 ml de la solución de aluminio y de 1 a 2 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, tapar e invertir suavemente por aproximadamente 1 minuto. Dejar la muestra en reposo cerca de 10 minutos y entonces pasar (por medio de un sifón) el sobrenadante (la parte clara) a un frasco de DBO de 250 a 300 ml de capacidad y llenar hasta derramar. Evitar la aereación y conservar el sifón sumergido todo el tiempo.

Continuar con el tratamiento de la muestra como se indica en el procedimiento sin modificación.



## MODIFICACIÓN DE LA FLOCULACIÓN CON ÁCIDO SULFÁMICO-SULFATO DE COBRE

Se usa para muestras del tipo de mezclas de lodos activados, las cuales tienen altas velocidades de utilización de oxígeno.

### REACTIVOS

**Solución inhibidora de ácido sulfámico-sulfato de cobre.** Disolver 32 g de ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{S}_2\text{OH}$ ), sin calentar, en 475 ml de agua destilada. Disolver 50 g de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en 500 ml de agua. Mezclar las dos soluciones y adicionar 25 ml de ácido acético glacial.

### PROCEDIMIENTO

Adicionar 10 ml de la solución ácido sulfámico-sulfato de cobre a un frasco de vidrio de un litro. Insertar el frasco en un muestreador especial diseñado de tal forma que en el frasco se llene de un tubo cercano al fondo y derrame sólo el 25 a 50 % de la capacidad del frasco. Recolectar la muestra, tapar y mezclar por inversión. Dejar asentar y pasar (mediante un sifón) el sobrenadante relativamente claro a un frasco de DBO de 250 a 300ml de capacidad. Continuar con el procedimiento sin modificación.

### PRECISION Y EXACTITUD.

Se puede determinar el oxígeno disuelto en agua destilada con una precisión expresada como desviación estándar de 0.043 ml de tiosulfato de sodio 0.025 N y en aguas de albañal y efluentes secundarios de 0.058 ml de tiosulfato. En presencia de interferencias apreciables y según el método de Winkler modificado que se use la desviación estándar puede ser tan alta como 0.1 ml. Se puede tener mayores errores en aguas que tengan materia orgánica suspendida.



## DETERMINACION DE SOLIDOS TOTALES. (25 y 26)

### PRINCIPIO

Este método consiste en colocar una muestra en un crisol previamente tarado y evaporarla a 103 - 104 °C. El aumento en el peso del crisol representará a los sólidos totales.

### INTEFERENCIAS

Provocarán resultados no reproducibles la presencia de partículas grandes, material flotante, precipitados o muestras no homogéneas. También afectará la presencia de películas de grasa en la superficie.

### MATERIAL Y EQUIPO

- a) Cápsulas de porcelana de 100 ml de 90 mm de diámetro.
- b) Mufla eléctrica para calcinar (550 °C ± 50 °C).
- c) Probetas graduadas de 100 ml.
- d) Estufa de secado (180 °C ± 2 °C) y baño maría.
- e) Desecador y agente desecante.
- f) Balanza analítica.

### PROCEDIMIENTO

Mantener un pH de 4.3 si es necesario agregar NaOH para lograrlo y mantenerlo durante la evaporación; el peso de NaOH que se adicione se reduce del peso del residuo.

a) Calcinar la cápsula de porcelana durante una hora en la mufla a una temperatura de 550 °C ± 50 °C.

b) Enfriar y pesar la cápsula (al enfriar, es conveniente hacerlo primero al aire y finalmente en un desecador para completar el enfriamiento en una atmósfera seca).

c) Medir 100 ml de la muestra y transferirlos a la cápsula previamente tarada (el tamaño de muestra debe ser tal que nos dé un residuo mínimo de 25 a 250 mg, se estima el volumen mediante el valor de la conductividad).

d) Evaporar la muestra a sequedad; primero en baño maría hasta que se consuma todo el líquido.

e) Secar la cápsula en una estufa a 103 °C (generalmente 1 hora es suficiente). Enfriar en desecador.

f) Pesar la cápsula.

g) Repetir el ciclo de secado a 103-105 °C, enfriar y pesar la cápsula hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso sea menor del 4 % del peso anterior o 0.5 mg.



## CALCULOS

$$\text{mg/l de sólidos totales} = \frac{(B - A) \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

En donde:

A= peso de la cápsula (mg)

B= peso de la muestra más el peso de la cápsula (mg).

## PRECISION Y EXACTITUD.

La exactitud de todas las determinaciones de sólidos en aguas industrial y municipal no se determinan porque no hay un estándar universal contra el cual se pueda comparar. Cuando se pesa el residuo de 50 a 100 ml de agua municipal se encuentra una desviación estándar de 1.9 mg.

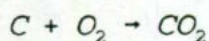
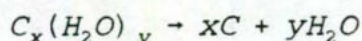
En muestras de efluentes estancadas se encontró una desviación estándar de 0.9 mg.

## DETERMINACION DE SOLIDOS TOTALES VOLATILES Y FIJOS. (25 y 26)

### PRINCIPIO

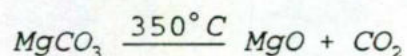
La prueba consiste en un procedimiento de combustión en el cual la materia orgánica es convertida en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La temperatura se controla para prevenir la descomposición y volatilización de las sustancias inorgánicas; la pérdida de peso se interpreta en términos de materia orgánica.

El procedimiento consiste en una calcinación a  $550^\circ\text{C}$  aproximadamente, a temperaturas relativamente menores, la materia orgánica, particularmente los residuos de carbón que resultan de la pirólisis de carbohidratos, se oxidan a una velocidad razonable.



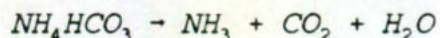
Por lo tanto a  $550^\circ\text{C}$  se reduce la descomposición de las sales inorgánicas.

Cualquier compuesto de amonio, no liberado durante el secado se volatiliza, pero la mayoría de otras sales inorgánicas son relativamente estables, con excepción del carbonato de magnesio, como se muestra en la ecuación siguiente:



En la determinación del contenido volátil de sólidos suspendidos, las sales inorgánicas disueltas no se consideran, debido a que son eliminadas durante el proceso de filtración. Cuando se analizan lodos, los compuestos de amonio que existen principalmente como carbonato de amonio, se volatilizan completamente durante el procedimiento de evaporación y secado, y no están presentes para interferir en la determinación de sólidos volátiles:





Existen otras sales inorgánicas en los lodos que son inestables, sin embargo su presencia es tan pequeña que se ignora su influencia.

El control de la temperatura es importante debido a que el  $\text{CaCO}_3$  se descompone a temperaturas superiores a  $825\text{ }^\circ\text{C}$ , como es una de las principales sales inorgánicas de las muestras que se someten a estos análisis su pérdida en la calcinación ocasionaría errores serios.

Si las calcinaciones se efectúan adecuadamente, la pérdida de peso sería una medida de la materia orgánica y el residuo remanente o ceniza de los sólidos fijos.

#### MATERIAL Y EQUIPO

El mismo que se necesita para la determinación de sólidos totales.

#### PROCEDIMIENTO

- a) Determinar los sólidos totales.
- b) Calcinarse el residuo de la evaporación obtenida en el análisis de sólidos totales, para ello se introduce la cápsula en la mufla a  $550\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$  hasta que se obtenga un peso constante.
- c) Dejar enfriar parcialmente la cápsula al aire y ya casi fría colocarla dentro de un desecador durante una hora, para que termine de enfriarse en una atmósfera seca.
- d) Pesar la cápsula.

#### CALCULOS

Reportar la pérdida de peso en la calcinación como sólidos volátiles y el remanente como sólidos fijos.

$$\text{mg/l de sólidos volátiles} = \frac{(B - C) \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

$$\text{mg/l de sólidos fijos} = \frac{(C - A) \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

En donde:

A= Peso de la cápsula (mg).

B= Peso de los residuos sólidos + peso de la cápsula antes de la calcinación (mg).

C= Peso de los residuos sólidos + peso de la cápsula después de la calcinación (mg).

PRECISION.- Se encontró una desviación estándar de 1.5 mg.



## DETERMINACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS. (26)

### PRINCIPIO

Los sólidos suspendidos están constituidos por la materia suspendida que permanece sobre un filtro de fibra de vidrio, cuando filtramos una muestra de agua residual previamente agitada.

### MATERIAL Y EQUIPO

- a) Probeta graduada de 100 ml.
- b) Estufa de secado (180 °C ± 2 °C).
- c) Desecador y agente desecante.
- d) Mufla eléctrica para calcinar (550 °C ± 50 °C).
- e) Balanza analítica.
- f) Crisoles Gooch a peso constante.
- g) Matraz kitasato para filtrar al vacío con accesorios.
- h) Bomba de vacío.
- i) Discos de fibra de vidrio para filtrar de 2.1-2.4 cm.
- j) Baño maría.

### PROCEDIMIENTO

a) Colocar un disco de fibra de vidrio para filtrar en un crisol Gooch, con la superficie rugosa hacia arriba, teniendo cuidado de que el disco se coloque en el fondo del crisol y cubra completamente las perforaciones. Colocar el crisol con el filtro en un aparato de filtración y aplique vacío.

b) Con el vacío aplicado, lavar el disco con tres porciones de 20 ml de agua destilada, después de que el agua se ha filtrado, desconectar el vacío.

c) Colocar el crisol con el filtro en una estufa a 103 °C por una hora.

d) Dejar enfriar el crisol en un desecador.

e) Una vez que el crisol ha alcanzado la temperatura ambiente se saca y se pesa en una balanza analítica.

f) Repetir el ciclo hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida en peso sea menor de 0.5 mg.

### CALCULOS

$$\text{mg/l de sólidos suspendidos} = \frac{(D - E) \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

En donde:

D= peso del crisol con el filtro + el peso de los sólidos retenidos.

E= peso del crisol con el filtro.

PRECISION. Expresada como desviación estándar es la siguiente:

En agua municipal y algunas industriales = 1.4 mg.

En agua municipal asentada = 0.4 mg.



## DETERMINACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS VOLATILES. (26)

### PRINCIPIO

Partir del residuo obtenido en los sólidos suspendidos, y calcinarlos a 550 °C. La diferencia en peso del crisol Gooch representa los sólidos suspendidos volátiles.

### MATERIAL Y EQUIPO

El mismo que para las determinación de sólidos totales.

### PROCEDIMIENTO

- a) Calcinar el crisol Gooch con el disco y los sólidos suspendidos por 15 minutos a 550 °C.
- b) Enfriar el crisol parcialmente en el aire hasta que casi este frío y completar el enfriamiento en un desecador.
- c) Después que se haya enfriado pesar el crisol inmediatamente en una balanza analítica.

### CALCULOS

$$\text{mg/l de sólidos suspendidos volátiles} = \frac{(D - F) \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

en donde:

D = peso del crisol con el filtro + el peso de los sólidos antes de calcinarse.  
F = peso del crisol con el filtro + el peso de los sólidos después de calcinarse.

La diferencia entre los sólidos suspendidos y los sólidos suspendidos volátiles nos da la cantidad de sólidos suspendidos fijos.

PRECISION. Se encontró una desviación estándar de 0.4 mg.

## DETERMINACION DE SOLIDOS DISUELTOS. (26)

Los sólidos disueltos pueden ser obtenidos, además de usar las medidas de conductividad específica, por diferencia entre los sólidos totales y los sólidos suspendidos totales o por evaporación de una muestra filtrada, siguiendo la misma técnica que en la determinación de sólidos totales.

## DETERMINACION DE SOLIDOS SEDIMENTABLES. (26)

### PRINCIPIO

La materia que se sedimenta en los cuerpos de agua o en los sistemas que conducen aguas residuales domésticas e industriales, puede ser analizada y reportada en peso mg/l, o en volumen ml/l.

### EQUIPO

Para la prueba volumétrica, se necesita un cono Imhoff.



## PROCEDIMIENTO

- a) Vertir un litro de agua residual cruda en un cono Imhoff y dejar que los sólidos sedimenten durante 45 minutos.
- b) Agitar suavemente el líquido contenido en el cono con un agitador o mediante una rotación del cono, para que se desprendan y sedimenten los sólidos de la pared del recipiente.
- c) Dejar sedimentar los sólidos durante otros 15 minutos.
- d) Leer la cantidad de sólidos sedimentados directamente en ml/l, tomar como referencia la línea de separación entre la materia flotante y la no flotante.



## METODOS FOTOMETRICOS PARA DETERMINAR FIERRO, CROMO, MANGANESO Y PLOMO EN AGUA. (26)

### PRECISION Y EXACTITUD.

a) En soluciones que solamente contienen un ion metálico la exactitud es del 100% y la desviación estándar del 1 a 2%.

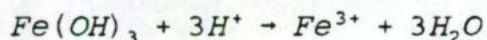
b) En agua que contiene iones metálicos interferentes al que se esta determinando se obtiene una exactitud del 98% con desviaciones estándar del 1 al 4%.

## DETERMINACION DE FIERRO POR EL METODO DE 1,10 FENANTROLINA. (26, 27, 28 y 29)

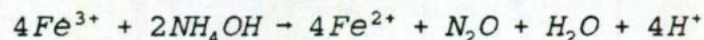
### PRINCIPIO

El método se basa en la reacción en solución acuosa de la 1,10 fenantrolina con el ion  $Fe^{++}$ , para formar un complejo de color anaranjado rojizo que presenta su absorción de luz máxima a una longitud de onda de 510 nm. La absorbancia de la solución colorida es proporcional a la concentración del hierro, y la intensidad del color no varía entre un pH de 3 a 9, siendo estable el color al menos durante 6 meses.

El hierro puede estar precipitado como  $Fe(OH)_3$ . Por lo tanto es necesario asegurarse que todo el hierro esté en forma soluble; y esto se hace por medio de una digestión con ácido sulfúrico o  $HClO_4$ .



Como el reactivo 1,10 fenantrolina es específico para medir  $Fe^{++}$ , se tiene que reducir todo el  $Fe^{+++}$  a  $Fe^{++}$ , esto se logra usando hidroxilamina como agente reductor.



Se requieren 3 moléculas de 1,10 fenantrolina para formar un complejo con el  $Fe^{++}$ . Es necesario añadir una solución amortiguadora de acetato.

APLICACION. Este método puede determinar hierro en concentraciones 0.02 y 0.4 mg/l.

### INTERFERENCIAS

Entre las sustancias interferentes encontramos agentes oxidantes como los cianuros, nitritos, fosfatos (principalmente polifosfatos), cromo, cinc en concentraciones 10 veces mayores que el hierro, cobre en más de 5 mg/l y níquel en concentraciones superiores a 2 mg/l. El bismuto, cadmio, mercurio, molibdeno y plata precipitan a la fenantrolina.

La digestión ácida inicial convierte el polifosfato en ortofosfato y remueve el cianuro y el nitrito. La adición de hidroxilamina en exceso elimina los errores provocados por elevadas concentraciones de oxidantes fuertes. En presencia de iones de metales interferentes, se debe añadir fenantrolina en exceso. Cuando la concentración de los iones de metal interferentes es muy grande, se requiere un método de extracción.

Si existe gran cantidad de color o de materia orgánica, se necesita evaporar la muestra, incinerar el residuo y disolverlo con ácido.

### MATERIAL Y EQUIPO

- Espetrofotómetro o fotómetro de filtro para usarse a 510 nm y paso de luz de 1 cm o mayor.
- Material de vidrio: Lavarlo con HCl y enjuagarlo con agua destilada antes de usarlo.



- c) Embudos de separación de 125 ml, forma Squibb, con llaves y tapones de teflón o vidrio esmerilado.

#### REACTIVOS

- 1.- Acido clorhídrico concentrado, con 0.00005% de Fe máx.
- 2.- Solución de hidroxilamina. Disolver 10 g de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  en 100 ml de agua destilada.
- 3.- Solución amortiguadora de acetato de amonio. Disolver 250 g de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en 150 ml de agua destilada. Añadir 700 ml de ácido acético glacial. Debido a que el acetato de amonio contiene cantidades significativas de fierro, se deben preparar nuevos patrones cada vez que se prepare esta solución.
- 4.- Solución de acetato de sodio. Disolver 200 g de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 800 ml de agua destilada.
- 5.- Solución de fenantrolina. Disolver 100 mg de de 1,10 fenantrolina monohidratada en 100 ml de agua destilada, calentando a 80 °C; evitando la ebullición. Descartar la solución si se oscurece. Agregar unas cuantas gotas de HCl concentrado para ayudar a la disolución del reactivo (1 ml de HCl es suficiente para 100 mg de Fe).
- 6.- Solución madre de fierro. Para preparar esta solución se puede utilizar el metal (1) o la sal (2).
  - (1) Pesar 200.0 mg de alambre de fierro electrolítico o para normalización previamente pulido y colocarlo en un matraz volumétrico de 1 litro. Disolver el fierro en 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 N y aforar con agua destilada; 1 ml de la solución=200 mg de Fe.
  - (2) Si se desea usar sulfato ferroso amoniacal, debe añadir 20 ml de ácido sulfúrico concentrado a 50 ml de agua destilada y disolver 1.404 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Añadir gota a gota  $\text{KMnO}_4$  hasta que persista el color rosa. Diluir a 1 lt con agua destilada libre de fierro; 1 ml de la solución = 200 mg de Fe.
- 7.- Solución patrón de fierro. Se prepara el día en que se usa.
  - (1) Transferir con pipeta 50 ml de la solución madre a un matraz volumétrico de un litro, aforar con agua destilada libre de fierro; 1 ml de esta solución = 10.0 mg de Fe.
  - (2) Transferir con pipeta 5 ml de la solución madre a un matraz volumétrico de un litro, aforar con agua destilada; 1 ml de esta solución = 1.00 mg de Fe.
- 8.- Eter isopropílico.

#### PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION. De 0 a 100 mg de $\text{Fe}_T$ /100 ml de solución.

Transferir con pipetas 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 y 10.0 ml de la solución patrón de fierro a matraces volumétrico de 100 ml. Añadir 1.0 ml de solución de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  y 1.0 ml de la solución de acetato de sodio a cada matraz. Diluirlos hasta aproximadamente 75 ml, añadir 10 ml de fenantrolina, aforar y mezclar y dejar reposar 10 minutos. Medir la absorbancia de cada solución a 508 nm, utilizando celda de 5 cm. Preparar los blancos con agua destilada y con las cantidades específicas de todos los reactivos, excepto el fierro; restar la absorbancia del blanco a la de los que contienen Fe. Con los datos obtenidos, construir una curva de calibración (absorbancia contra mg de Fe).

DETERMINACION DE FIERRO TOTAL. Agitar vigorosamente la muestra y medir 50.0 ml en un matraz erlenmeyer, añadir 2 ml de HCl concentrado y 1 ml de hidroxilamina. Añadir



algunas piedras para controlar la ebullición y calentar. Calentar hasta que el volumen se reduzca hasta 15 ó 20 ml para asegurar la disolución completa del Fe. Enfriar a temperatura ambiente y transferir a un matraz volumétrico de 50 ó 100 ml, añadir 10 ml de solución amortiguadora de acetato y 2 ml de fenantrolina, aforar con agua destilada. Mezclar vigorosamente y dejar reposar de 10 a 15 minutos para que se desarrolle el color.

MEDICION FOTOMETRICA. Para hacer ésto usar el criterio de tabla siguiente para la selección del paso de luz:

$\mu\text{g}$ de Fe		PASO DE LUZ cm
VOLUMEN FINAL 50 ml	VOLUMEN FINAL 100 ml	
50-200	100-400	1
25-100	50-200	2
10-40	20-80	5
5-20	10-40	10

Leer las muestras contra los blancos preparados, ajustándolos a 100% de transmitancia.

#### PROCEDIMIENTO

1.- DIGESTION DE LA MUESTRA CON ACIDO NITRICO Y SULFURICO. Agitar la muestra para homogenizarla. Medir un volumen adecuado de acuerdo con la siguiente relación:

Concentración (mg/l)	Volumen (ml)
0.1-1	1000
1-10	100
10-100	10
10-1000	1

Transferirla a un crisol o cápsula de porcelana, añadir anaranjado de metilo y acidificar con ácido sulfúrico concentrado, añadir 5 ml de ácido nítrico concentrado y 2 ml de agua oxigenada al 30 % para reducir el cromato, evaporar a baño María o parrilla eléctrica hasta obtener un volumen de 15 a 20 ml; si es necesario cubrir el recipiente con un vidrio de reloj.

Transferir la solución evaporada junto con los sólidos remanentes a un matraz de 125 ml. Añadirle 5 ml de ácido nítrico, 10 ml de ácido sulfúrico y unas perlas de vidrio para controlar la ebullición. Evaporar hasta vapores blancos de  $\text{SO}_3$ . Eliminar todo el ácido nítrico.

Enfriar a temperatura ambiente y diluir hasta 50 ml con agua redestilada. Calentar a  $80^\circ\text{C}$  para disolver lentamente las sales solubles, filtrar a través de un crisol Gooch, enjuagar el recipiente con porciones de 5 ml de agua, pasar el filtrado a un matraz volumétrico de 100 ml y aforar con agua.

2.- Colocar en un embudo de separación de 125 ml, 10 ml de la muestra digerida o una alícuota que contenga de 0.02 a 0.5 mg de Fe. Si el volumen tomado es menor a 10 ml, se agrega agua destilada para completar los 10 ml. Agregar al embudo 15 ml de HCl concentrado por cada 10 ml de agua, si la alícuota es mayor a 10 ml, agregar 1.5 ml de HCl concentrado por cada ml de muestra. Mezclar y enfriar. Extraer el fierro de las solución de HCl con 25 ml de éter isopropílico durante 30 segundos.



3.- Pasar la capa ácida inferior a un segundo embudo de separación y extraer de nuevo la solución ácida con 25 ml de éter isopropílico, pasar la capa ácida a un recipiente adecuado y combinar la segunda porción del éter isopropílico con la primera. Se vierte de nuevo la porción ácida en el segundo embudo de separación con 25 ml de éter isopropílico. Descartar y desechar la capa ácida, y la porción etérea se junta con las anteriores. No se debe tomar como evidencia de una separación incompleta de Fe la persistencia del color amarillo en la solución de HCl; puesto que el cobre que no se extrae produce un color amarillo similar.

4.- Se agitan los extractos etéreos combinando con 25 ml de agua destilada para regresar el fierro a la fase acuosa y se pasa la capa acuosa inferior a un matraz aforado de 100 ml; repetir la extracción con una segunda porción de 25 ml de agua destilada, que se agrega a la primera. Desechar la capa etérea.

5.- Al matraz aforado que contiene los extractos acuosos combinados, se agregan 1 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 10 ml de solución de fenantrolina y 10 ml de solución de acetato de sodio ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Aforar con agua, mezclar bien y dejar reposar por 10 minutos. Medir la absorbancia a 510 nm usando una celda de 5 cm para cantidades de Fe inferiores a 0.1 mg, o de 1 cm para cantidades de 0.1 a 0.5 mg. Se puede usar como referencia agua destilada o un testigo de muestra que se haya preparado con las cantidades utilizadas de ácidos, a través del proceso analítico.

6.- Se determinan los mg de Fe en la muestra, a partir de la absorbancia (corregida si es necesario) por medio de la curva de calibración.

#### CALCULOS

$$\text{mg/l de Fe} = \frac{\text{mg Fe}}{\text{ml de muestra}} \times \frac{100}{\text{ml de alícuota}}$$

#### DETERMINACION DE CROMO. (26 y 29)

##### PRINCIPIO

El cromo hexavalente en ausencia de molibdeno, vanadio y mercurio, se puede determinar colorimétricamente por reacción con la difenilcarbazida en solución ácida. Se hace la determinación a 540 nm. Si se determina el cromo trivalente disuelto más el hexavalente, será necesario oxidar el cromo trivalente con permanganato de potasio antes de efectuar la reacción con la difenilcarbazida. Si hay materia orgánica y se desea determinar el cromo total, se debe digerir la muestra primero con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico para descomponer la materia orgánica y entonces oxidar el cromo trivalente al estado hexavalente con permanganato de potasio. El exceso de permanganato se reduce con azida de sodio.

##### APLICACION

Este procedimiento dió excelentes resultados para concentraciones de cromo en el rango de 0.01 a 0.12 mg en soluciones que contienen 2.5 mg de los siguientes iones en mezcla simultánea:  $\text{Ag}(+1)$ ,  $\text{Hg}(+2)$ ,  $\text{Pb}(+2)$ ,  $\text{Bi}(+3)$ ,  $\text{Cu}(+2)$ ,  $\text{As}(+5)$ ,  $\text{Sb}(+5)$ ,  $\text{Sn}(+4)$ ,  $\text{Al}(+3)$ ,  $\text{Fe}(+3)$ ,  $\text{Mn}(+2)$ ,  $\text{Ni}(+2)$ ,  $\text{Co}(+2)$ ,  $\text{Zn}(+2)$ ,  $\text{Ca}(+2)$ ,  $\text{Sr}(+2)$ ,  $\text{Ba}(+2)$ ,  $\text{Mg}(+2)$ ,  $\text{Na}(+1)$ ,  $\text{K}(+1)$ ,  $\text{NH}(+4)$ ,  $\text{PO}_4(-3)$  y materiales orgánicos.

##### INTERFERENCIAS

La reacción con la difenilcarbazida es casi específica para el cromo. El molibdeno hexavalente y las sales de mercurio reaccionan para formar color con el reactivo, sin embargo, las intensidades son mucho más bajas que las que se desarrollan con el cromo



al pH especificado. Se pueden tolerar concentraciones de Mo y Hg superiores a 200 mg/l. El vanadio interfiere mucho a concentraciones diez veces mayores que las del cromo.

El hierro en concentraciones mayores a 1 mg/l puede producir un color amarillo, pero el color del ion férrico no es fuerte y por lo tanto, no hay dificultad si se usa la longitud de onda adecuada.

Las cantidades que interfieren de molibdeno, vanadio, fierro y cobre pueden eliminarse por extracción con cloroformo. Este procedimiento debe usarse sólo que sea necesario ya que el cupferrón residual y el cloroformo en solución acuosa hace más difícil la oxidación. En seguida de la extracción se hace un tratamiento adicional con ácido fumante para descomponer esos compuestos.

#### EQUIPO

a) Espectrofotómetro para usarse a 540 nm, con un paso de luz de 1 cm o mayor, o un fotómetro de filtro.

b) Embudos de separación de 125 ml de forma "squibb", con tapón y llave de vidrio o teflón.

#### REACTIVOS

- 1.- Solución madre de cromo. Disolver 141.4 mg de  $K_2Cr_2O_7$  en agua redestilada y diluir a 1000 ml; 1 ml = 50  $\mu g$  Cr.
- 2.- Solución patrón de cromo. Diluir 10 ml de la solución madre de cromo a 100 ml; 1 ml = 5  $\mu g$  Cr.
- 3.- Acido nítrico concentrado,  $HNO_3$ ,
- 4.- Acido sulfúrico 1:1,  $H_2SO_4$ .
- 5.- Solución indicadora de anaranjado de metilo.
- 6.- Peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ , 30 %.
- 7.- Agua redestilada. Redestilar el agua en un equipo de vidrio.
- 8.- Hidróxido de amonio concentrado,  $NH_4OH$ .
- 9.- Solución de permanganato de potasio. Disolver 4 g de  $KMnO_4$  en 100 ml de agua redestilada.
- 10.- Solución de azida de sodio. Disolver 0.5 g de  $NaN_3$  en 100 ml de agua redestilada.
- 11.- Solución de difenilcarbazida. Disolver 250 mg de 1,5 difenilcarbazida en 50 ml de acetona. Guardar en un frasco de vidrio.
- 12.- Cloroformo. Evite o redestile el cloroformo que venga en recipientes con metales o tapas revestidas con metales.
- 13.- Solución de cupferrón. Disolver 5 g de  $C_6H_5N(NO)ONH_4$  (nitroso- $\beta$ -fenilhidroxilaminato de amonio) en 95 ml de agua redestilada.

#### PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION.

Para compensar las posibles pérdidas del cromo durante la digestión u otras operaciones del análisis, es necesario tratar los patrones de cromo de la misma forma que a las muestras. Medir con pipeta, volúmenes de la solución patrón de cromo (5  $\mu g/l$ ) en un ámbito de 2 a 20 ml para obtener patrones de 10 a 100  $\mu g$  Cr, y colocarlos en vasos o matraces.

El desarrollo del color se lleva a cabo de la misma manera que en las muestras y se transfiere un volumen de cada solución colorida a una celda de 1 cm y se mide la absorbancia a 540 nm. Se usa como referencia agua destilada. Corregir las lecturas de absorbancia de los patrones restando la absorbancia de un testigo de referencia llevado a través de todo los pasos. Hacer una curva de calibración, graficando los valores de absorbancia corregidos de las soluciones patrón, contra los valores de  $\mu g$  de Cr.



## PROCEDIMIENTO

1.- Tratamiento de la muestra. Para determinar cromo total se digiere la muestra con la mezcla de ácido nítrico-ácido sulfúrico como se indica en la determinación de fierro (paso No. 1 del procedimiento).

2.- Si están presentes cantidades que interfieran de molibdeno, vanadio, cobre o hierro, se procede como se indica en el siguiente paso, si sólo interesa conocer el cromo disuelto, la muestra se filtra a través de un filtro de membrana de  $0.45\mu$  y se sigue como se indica en el paso No. 3.

3.- Separación de molibdeno, vanadio, hierro y cobre con cupferrón. Con pipeta transferir una porción de la muestra digerida que contenga de 10 a 100  $\mu\text{g}$  de cromo, dentro de un embudo de separación de 125 ml. Diluir hasta aproximadamente 40 ml con agua destilada y enfriar en un baño de hielo. Adicionar 5 ml de la solución de cupferrón enfriada también en hielo, agitar bien y dejar en el baño de hielo por 1 minuto. Extraer la solución del embudo de separación con tres porciones sucesivas de 5 ml de cloroformo; agitar completamente cada porción, permitiendo que las capas se separen, descartar los extractos de cloroformo. Transferir la solución acuosa a matraces cónicos de 125 ml. Lavar el embudo de separación con una pequeña cantidad de agua destilada y adicionar el agua de lavados al matraz cónico, hervir 5 minutos para volatizar el cloroformo y enfriar. Adicionar 5 ml de  $\text{HNO}_3$  y aproximadamente 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Hervir las muestras hasta la aparición de humos de  $\text{SO}_3$ , para eliminar todo el  $\text{HNO}_3$ , enfriar y adicionar 25 ml de agua.

4.- Oxidación del cromo trivalente. Transferir con pipeta una alícuota de la muestra digerida que contenga de 10 a 100  $\mu\text{g}$  de cromo a un matraz erlenmeyer. Usando como indicador el anaranjado de metilo, adicionar el hidróxido de amonio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) hasta que la solución en el matraz está básica. Entonces adicionar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 gota a gota hasta que se torne ácida, más 1 ml (20 gotas en exceso). Ajustar el volumen a aproximadamente 40 ml, adicionar unas perlas de vidrio y calentar a ebullición. Adicionar 2 gotas de  $\text{KMnO}_4$  para dar un color rojo oscuro. Si se decolora adicionar más  $\text{KMnO}_4$  gota a gota para mantener un exceso de aproximadamente 2 gotas.

5.- Hervir la solución durante 2 minutos más. Adicionar 1 ml de la solución de azida de sodio y continuar la ebullición suavemente. Si el color rojo no desaparece completamente después de hervir durante aproximadamente 30 segundos, adicionar otro mililitro de la solución azida de sodio. Continuar la ebullición hasta que el color haya desaparecido completamente, entonces enfriar. Adicionar 0.25 ml (5 gotas) de ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

6.- Desarrollo y medición del color. En caso de que se quiera determinar cromo hexavalente y no se requiera darle ningún tratamiento a la muestra, se toma el volumen adecuado de ésta, se agregan 2 ml de ácido sulfúrico (1:1) y 5 gotas de ácido fosfórico y se diluye a 100 ml de un matraz aforado, o si la muestra ha sido tratada, se transfiere la solución enfriada al matraz volumétrico de 100 ml. Se afora y se mezcla. Después se adicionan 2 ml de la solución de difenilcarbazida, se mezcla y se deja de 5 a 10 minutos para que desarrolle completamente el color, transferir la solución a una celda de 1 cm y medir su absorbancia a 540 nm. Usar agua destilada como referencia. Corregir la lectura de la absorbancia de la muestra restándole la absorbancia de un testigo el cual ha sido llevado por todos los pasos de la muestra.

7.- Con el valor de absorbancia corregido de la muestra, determinar los  $\mu\text{g}$  de cromo presentes por medio de la curva de calibración.

**NOTA 2.** Si la solución está turbia después de la dilución a 100 ml en el paso anterior, tomar una lectura de absorbancia de la adición del reactivo de la carbazida y corregir la lectura de absorbancia de la solución colorida final, mediante la resta de la absorbancia medida previamente.



## CALCULOS

$$\text{mg/l Cr} = \frac{A \times 100}{B \times C}$$

En donde:

A=  $\mu\text{g}$  de Cr,

B= ml de muestra original,

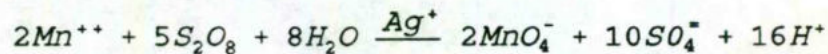
C= ml de alícuota tomada de los 100 ml de muestra digerida.

## DETERMINACION DE MANGANESO POR EL METODO DE PERSULFATO. (26, 27, 28 y 29)

### PRINCIPIO

Se basa en la oxidación, en solución ácida del manganeso en estado de valencia bajo a ion permanganato, en presencia de nitrato de plata como catalizador. Se mide la absorbancia de la solución resultante a una longitud de onda de 525 nm. Esta solución es estable al menos durante 24 horas en ausencia de materia orgánica.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



SENSIBILIDAD. Es de 0.005 mg de manganeso.

### INTERFERENCIAS

Las interferencias más importantes son la materia orgánica, el ion cloruro y otras sustancias reductoras, que pueden orillar a colores inestables al reducir el permanganato. El ion cloruro al formar AgCl, también interfiere con la acción catalítica de la plata y produce turbiedad. Estas interferencias se eliminan por la verificación adecuada de la digestión ácida y de la oxidación. Otros iones coloridos, en particular fierro (férrico), cobre, níquel y dicromato, interfieren al contribuir a la absorbancia de la luz a 525 nm.

Las muestras que han sido expuestas a la atmósfera dan resultados bajos, debido a la precipitación del dióxido de manganeso. Añadiendo 1 gota de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% a la muestra, después de la adición del reactivo especial, se redisuelve el precipitado de manganeso.

### EQUIPO

a) Espectrofotómetro o fotómetro de filtro para usarse a 525 nm con paso de luz de 1 cm o mayor.

Paso de luz apropiado para las diferentes concentraciones de manganeso:

mg de Mn/100 ml	Paso de luz (cm)
0.005-0.2	15
0.02 -0.4	5
0.05 -1.0	2
0.1 -1.5	1



## REACTIVOS

1.- Reactivo especial. Disolver 75 g de sulfato mercúrico ( $\text{HgSO}_4$ ) en 400 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 200 ml de agua destilada. Añadir 200 ml de ácido fosfórico al 85% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y 35 mg de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). Diluir la solución a un litro.

2.- Persulfato de amonio sólido  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

3.- Solución patrón de manganeso. Preparar una solución 0.1 N de  $\text{KMnO}_4$ , disolviendo 3.2 g de  $\text{KMnO}_4$  en agua destilada y aforar a 1 litro. Calentar de 70 a 80 °C durante varias horas, filtrar a través de lana de vidrio y valorar con una solución de oxalato de sodio. Calcular el volumen necesario de esta solución para preparar 1 litro de solución de una concentración tal que 1.00 ml = 50.0 mg de Mn, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{ml KMnO}_4 = \frac{4.55}{\text{normalidad KMnO}_4}$$

A este volumen, añadir 2 ó 3 ml de ácido sulfúrico concentrado y gota a gota solución de bisulfito de sodio (10 g de  $\text{NaHSO}_3$  en 100 ml de agua destilada) hasta que el color del permanganato desaparezca. Hervir para eliminar el exceso de  $\text{SO}_2$ , enfriar y diluir con agua destilada a un litro.

La valoración de  $\text{KMnO}_4$  se efectúa con oxalato de sodio de la siguiente manera:

Se pesan varias muestras de 0.2 a 0.4 g (al 0.1 mg) de oxalato de sodio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) en vasos de precipitado de 400 ml; a cada vaso se le agrega 100 ml de agua destilada y se agita hasta disolución. Agregar 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), calentar hasta 90 a 95 °C. Titular enseguida con la solución de permanganato a valorar, con agitación; el vire final es una ligera coloración rosa que persista cuando menos por 1 minuto. La temperatura no debe descender de 85 °C y si se desea se puede mantener el vaso en un calentador durante la valoración. Valorar un testigo de agua destilada y ácido sulfúrico.

$$\text{Normalidad de KMnO}_4 = \frac{\text{g de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{(A - B) (0.06701)}$$

En donde:

A = ml de titulante para la muestra,  
B = ml de titulante para el blanco,

4.- Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), al 30%.

5.- Acido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado.

6.- Acido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado.

## PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION

Tomar con pipeta 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 y 10.0 ml de la solución patrón de Mn y colocarlos en matraces de 250 ml. Agregar a cada matraz 50 ml de agua, 5 ml de reactivo especial y 1.0 g de persulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Calentar a ebullición por un minuto, dejar reposar un minuto y enfriar a chorro de agua. Transferir cuantitativamente cada solución a un matraz aforado de 100 ml y aforar con agua destilada exenta de sustancias reductoras y mezclar cuidadosamente. Medir la absorbancia de cada solución en un



colorímetro, utilizando una celda de 5 cm, una longitud de onda de 525 nm, usando como referencia un testigo del reactivo preparado con 50 ml de agua destilada que se ha sometido a todo el procedimiento analítico.

Con los datos obtenidos trazar la curva de calibración de absorbancia contra mg de Fe.

#### PROCEDIMIENTO.

1.- La muestra debe digerirse según las instrucciones indicadas en el procedimiento para la determinación de fierro. Una vez efectuada, se coloca en un matraz de 250 ml una porción de 10 ml u otra alícuota que contenga de 0.05 a 2.0 mg de Mn. Si es necesario agregar agua destilada hasta tener un volumen de 50 ml, se le añade 5 ml del reactivo especial. Concentrar o diluir a 90 ml. Añadir 1 g de persulfato de amonio y llevar la muestra a ebullición durante 1 minuto. Dejar reposar un minuto y enfriar (calentar demasiado tiempo provoca la descomposición del persulfato decolorando la solución y enfriar lentamente provoca los mismos resultados). Diluir a 100 ml con agua destilada y mezclar. Leer los resultados en un colorímetro a 525 nm usando un blanco de agua destilada.

2.- Corrección por interferencia de color. Cuando la medición se hace colorimétricamente, utilizar el método del blanqueo. Tan pronto como se efectúa la lectura, añadir 0.05 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la muestra, mezclar inmediatamente para que el color del permanganato se pierda y no haya burbujas, leer nuevamente, restar estos 2 valores para definir cual es la intensidad del color del permanganato.

#### CALCULOS

Para muestras que no necesitaron de digestión:

$$\text{mg/l Mn} = \frac{\text{mg de Mn}}{\text{ml de muestra}}$$

Para muestras que se digirieron:

$$\text{mg/l Mn} = \frac{(\text{mg Mn}) (100) (100)}{(\text{ml muestra}) (\text{ml alícuota})}$$

#### DETERMINACION DE PLOMO POR EL METODO DE DITIZONA. (26 y 30)

##### PRINCIPIO

El plomo forma un complejo rosa (ditizonato de plomo) con la ditizona en una solución de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>). Las interferencias por metales se eliminan con extracciones preliminares a pH de 2 a 3.

Después de eliminar a los elementos interferentes, se añade tartrato de sodio para prevenir la formación de hidróxido, y la solución se lleva a un pH de 8 a 9 con hidróxido de amonio y cianuro de sodio. El plomo es extraído entonces con una solución de ditizona disuelta. Debido a que se utiliza un exceso de ditizona, el color rosa del ditizonato de plomo se enmascara por el color verde intenso del exceso de ditizona. Este exceso se elimina de la capa de tetracloruro de carbono con una solución alcalina de cianuro, dejando al ditizonato de plomo en el solvente orgánico. La solución de ditizonato de plomo se diluye hasta un volumen dado y se determina la intensidad de color con un colorímetro o espectrofotómetro, o por comparación con patrones.



## INTERFERENCIAS

Los elementos que interfieren con la extracción de plomo en un medio de cianuro de pH de 8 a 9 son bismuto, estaño estanoso y talio.

Si está presente materia orgánica, se debe eliminar por una digestión ácida completa con ácido perclórico y nítrico y después se reduce con acetato de hidracina para bajar el estado de oxidación de los elementos y compuestos capaces de oxidar la ditizona. Esta reducción asegura que el estaño y fierro existen en su estado de menor valencia. A pH 2 a 3, la ditizona forma complejos con el bismuto, cobre, mercurio, plata y estaño. Por lo tanto, el bismuto y el estaño se remueven para que no puedan interferir con la extracción de plomo a pH de 8 a 9. Debido a que puede haber grandes cantidades de bismuto, estaño y cobre, se necesita una solución fuerte de ditizona en cloroformo para extraer estos elementos.

## MATERIAL Y EQUIPO

- a) Espectrofotómetro o fotómetro para usarlo a 520 nm con un paso de luz de 1 cm o mayor.
- b) Potenciómetro.
- c) Embudos de separación de 125 ml con tapones de teflón.
- d) Recipientes de vidrio. Limpiarlo todo con ácido nítrico (1:1) y enjuagarlo bien con agua destilada.

## REACTIVOS Y SOLUCIONES

- 1.- Agua libre de plomo (tridestilada en aparato de vidrio).
- 2.- Solución madre de plomo. Disuelva 100.0 mg de plomo metálico puro en una mezcla de 2 ml de ácido nítrico concentrado y 2 ml de agua redestilada. Caliente si es necesario. Diluya a 1000 ml con agua redestilada. Almacene en botellas de polietileno (1.00 ml = 100  $\mu\text{g}$  Pb).
- 3.- Solución patrón de plomo. Diluya 10.00 ml de la solución madre de plomo a 100 ml con agua redestilada (1.00=10.0  $\mu\text{g}$  Pb). Diluya 2.00 ml de la solución madre de plomo a 100 ml con agua redestilada (1.00 ml= 2.9  $\mu\text{g}$  Pb). Preparar las soluciones patrón el mismo día de su uso.
- 4.- Solución indicadora de fenolftaleína.
- 5.- Reactivo especial-Solución de acetato de amonio. Disolver 400 g de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en 600 ml de agua redestilada. Esta solución sólo se usa cuando se determina plomo en presencia de sulfato.  
  
El fierro total y las impurezas de metales pesados en los reactivos ácidos no debe exceder de 0.0001%.
- 6.- Hidróxido de amonio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).
- 7.- Hidróxido de amonio (1:1).
- 8.- Solución de acetato de hidracina. Mezclar 15 ml de hidracina hidratada libre de plomo (64 % de hidracina) con 50 ml de ácido acético concentrado y diluya a 100 ml con agua redestilada.
- 9.- Solución de tartrato de sodio. Disolver 10 g de  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de agua redestilada. Para purificar mezcle y agite con la solución II de ditizona hasta que la



capa del solvente orgánico aparezca de color verde puro. Arrastre con lavado las huellas de ditizona por extracción con  $\text{CHCl}_3$ , hasta que la solución quede como agua blanca. Entonces extraiga dos veces con  $\text{CCl}_4$ .

10.- Solución de ácido tartárico. Disolver 50 g de  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  en 100 ml de agua redestilada.

11.- Solución madre I de ditizona (en cloroformo). Disolver 250 mg de cristales de ditizona en 50 ml de  $\text{CHCl}_3$ , cambie el filtrado a un embudo de separación y extraiga con porciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:99) hasta que la capa de  $\text{CHCl}_3$  esté casi exenta de color verde. Descarte la capa de  $\text{CHCl}_3$ . Deseche los extractos de  $\text{CHCl}_3$  y precipite la ditizona añadiendo 2 ml de  $\text{HCl}$  concentrado; agite hasta neutralizar completamente el amonio. Extraiga el precipitado de ditizona con porciones de 25 ml de  $\text{CHCl}_3$  y finalmente diluya los extractos combinados con  $\text{CHCl}_3$  a un volumen de 250 ml. Guarde la solución en el refrigerador.

12.- Solución madre II de ditizona (en tetracloruro de carbono). Disolver 125 mg de ditizona en 50 ml de  $\text{CHCl}_3$  y filtrar a través de un papel filtro pequeño. Lavar el papel con pequeñas porciones de  $\text{CHCl}_3$  y combine todos los filtrado. Extraiga los filtrados con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:99) hasta que la capa de  $\text{CHCl}_3$  esté casi libre del color verde. Lavar la capa acuosa con  $\text{CCl}_4$  para remover los restos de  $\text{CHCl}_3$  y cualquier difenitiocarbodiazona. Deseche los extractos de  $\text{CCl}_4$  y neutralice el  $\text{NH}_4\text{OH}$  mediante agitación cuidadosa con 2 ml de  $\text{HCl}$  concentrado. Extraiga el precipitado de ditizona con  $\text{CCl}_4$ . Diluya los extractos a 500 ml con  $\text{CCl}_4$ . Guarde la solución en el refrigerador.

13.- Cloroformo: Trate todo el cloroformo, especialmente el recuperado, como sigue: drene toda el agua. Lave 1000 ml de solvente repetidamente con 50 a 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado hasta que las capas de solvente y ácido esten claras y sin color. Agite el solvente con una solución de bicarbonato de sodio y lave bien con agua. Para secar el solvente con una pastilla de  $\text{CaO}$  en el alambique. Deseche los primeros 50 a 100 ml; no deje que el alambique se seque.

14.- Tetracloruro de carbono; si no se dispone del grado ACS, trate el grado comercial como sigue: agite 1000 ml de solvente con 50 ml de la solución acuosa de  $\text{KOH}$  (50%). Repita varias veces. Lave varias veces el  $\text{CCl}_4$  con porciones de 25 a 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. El lavado final con ácido no debe mostrar decoloración. Lave el  $\text{CCl}_4$  con una solución diluida de bicarbonato de sodio, lave repetidamente con agua hasta que los lavados aparezcan neutros al papel tornasol. Seque toda la noche con  $\text{CaCl}_2$  y destile, o en vez de secar toda la noche, destile cerca de 10 % del solvente y entonces colecte el destilado claro. No destile los últimos 50 a 100 ml después de coleccionar la fracción principal.

15.- Solución indicadora de azul de timol: Disuelva 0.4 g de indicador en 100 ml de agua redestilada.

16.- Solución de cianuro de potasio: Disuelva 10 g de  $\text{KCN}$  en 100 ml de agua destilada.

17.- Solución alcalina de cianuro de potasio: a 175 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado puro agregue 15 ml de la solución de cianuro de potasio y 7.5 ml de la solución de sulfito de sodio libre de plomo (10 g en 100 ml de agua). Diluya a 500 ml de agua redestilada. Para remover el plomo del sulfito de sodio, disuelva 10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en 100 ml de agua redestilada y extraiga con la solución I de ditizona hasta que el color de la capa orgánica sea verde puro. Elimine los rastros de  $\text{CHCl}_3$  con 4 ó 5 extracciones con  $\text{CCl}_4$ .

18.- Acido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ).

19.- Solución de acetato de amonio. Disolver 400 g de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en 600 ml de agua destilada.



## PREPARACION DE LOS PATRONES DE CALIBRACION.

Prepare la serie de patrones dentro de 1 a 10 ml de solución (1.00 ml = 2.0  $\mu\text{g}$  Pb ó 1.00 ml = 10.0  $\mu\text{g}$  Pb) y lleve estos patrones, junto con un blanco (agua redestilada), a través de todo el procedimiento de la muestra.

## PROCEDIMIENTO

1.- Tratamiento de la muestra: Si está presente materia orgánica y se va a determinar plomo total, lleve la muestra a digestión ácida con ácido nítrico y sulfúrico como se indica en la determinación de fierro. Si sólo se va a determinar plomo disuelto filtre la muestra a través de un filtro de membrana de 0.45  $\mu$  y empiece con el paso No. 3.

2.- Si la muestra contiene mucho plomo, parte estará presente como  $\text{PbSO}_4$  (se observa en el filtro) después de la digestión ácida éste debe disolverse añadiendo 50 ml de la solución de acetato de amonio al recipiente en el cual se llevó a cabo la digestión y caliente hasta casi ebullición, girando el recipiente ocasionalmente para humedecer toda el área interior en la cual pudo haberse depositado el residuo. Vuelva a filtrar y vacíe la solución caliente de acetato de amonio a través del filtro para disolver lentamente el  $\text{PbSO}_4$ . Transfiera el filtrado un matraz volumétrico de 100 ml, deje enfriar a temperatura ambiente, diluya hasta la marca, mezcle bien.

3.- Reducción preliminar: Diluya una alícuota de muestra con 10 ml de agua redestilada. Añada 10 a 15 gotas (0.5 a 0.75 ml) de la solución indicadora de fenolftaleína y neutralice con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1). Agregue 20 ml de la solución de acetato de hidracina y caliente 90 a 95 °C en baño María por lo menos 10 minutos. Enfríe.

4.- Eliminación de la interferencia de bismuto y estaño: Añada 20 ml de la solución de tartrato de sodio. Utilice un potenciómetro para ajustar el pH a  $\approx 2.5$ , por adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1) o solución de ácido tartárico. Lleve a un embudo de separación. Extraiga la solución con porciones de 3 ml de solución de I de ditizona hasta que la capa orgánica tenga un color verde puro. Agite bien cada vez, drene cuidadosamente y descarte la capa de cloroformo.

Extraiga la solución con dos porciones de 5 ml de cloroformo para eliminar la ditizona remanente. Descarte las capas de cloroformo. Elimine el cloroformo remanente por extracción con 5 ml de  $\text{CCl}_4$ . Deseche la capa de  $\text{CCl}_4$ .

5.- Extracción de plomo: Agregue 10 ml de la solución de tartrato de sodio y 5 gotas de la solución indicadora de azul de timol. Si es necesario añada  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, para hacer que el indicador cambie a azul.

Agregue 10 ml de la solución KCN. Ajuste el pH de 8.5 por adición de la solución de ácido tartárico o  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1) hasta que el indicador cambie a verde.

Extraiga sucesivamente la fase acuosa con porciones de 2 ml de la solución II de ditizona hasta que el color verde de la ditizona persista, por lo menos en dos extracciones. Combine todos estos extractos con el del paso anterior. Cuando se corren múltiples muestras para una sola curva de calibración, utilice la misma cantidad de solución de ditizona para todas las extracciones. El color blanco se incrementa un poco según se incrementa el número de extracciones. Extraiga la fase acuosa con 5 ml de  $\text{CCl}_4$  y agreguelo a los otros extractos.

A los extractos combinados de  $\text{CCl}_4$ , agregue 20 ml de la solución alcalina de KCN y agite bien. Drene la capa de  $\text{CCl}_4$  en un matraz volumétrico de 25 ó 50 ml. Extraiga la fase acuosa con 2 porciones de 2 ml de  $\text{CCl}_4$ . Combine todos los extractos y deseche la fase acuosa.



Diluya los extractos en el matraz volumétrico a la marca con  $\text{CCl}_4$  y agite bien.

6.- Medición del color: Filtre la solución de  $\text{CCl}_4$  a través de papel seco para eliminar las gotas de agua suspendidas. Lea la absorbancia de esta solución a 520 nm utilizando  $\text{CCl}_4$  como referencia. De las lecturas de la muestra reste la absorbancia del blanco.

CALCULOS

$$\text{mg/l Pb} = \frac{(\text{g de Pb}) (100)}{(\text{ml de muestra}) (\text{ml alícuota})}$$



## GASES

## GENERALIDADES. (42, 44 y 45)

## NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISIONES CONTAMINANTES A LA ATMOSFERA PROVISTOS POR LA LEY GENERAL DE EQUILIBRIO ECOLOGICO Y LA PROTECCION AL AMBIENTE

Los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera provenientes de procesos de combustión en fuentes fijas:

CONTAMINANTE	NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION					
	Zonas críticas			resto del país		
	Combustóleo (a)	diesel (e)	gas natural (f)	Combustóleo (a)	diesel (e)	gas natural (f)
Partículas	4.240	0.260	100	6.740	0.300	100
Monóxido de carbono	0.600	0.600 640(i) 10	500(c)	0.660	0.665	500(c) 640(i) 10
Bióxido de azufre	57.000	17.000	2250(c)	95.000	34.000	2250(c)
Oxidos de nitrógeno (b)	8.000(c) 8.000(d)	2.700	9000(i)	8.000(c) 8.000(d)	3.000	9000(i)

(a) Kg de contaminante por cada metro cúbico de combustóleo consumido a 25 °C.

(b) Expresados como bióxido de nitrógeno.

Los niveles máximos permisibles se especifican de acuerdo al tamaño del equipo, en dos grupos:

(c) Para equipos de combustión de capacidad hasta de  $10^6 \times 10^9$  joules/hora.

(d) Para equipos de combustión de capacidad mayor de  $10^6 \times 10^9$  joules/hora.

(e) Kilogramos de contaminante por cada metro cúbico de diesel consumido a 25 °C.

(f) Kilogramo de contaminante por cada millón de metros cúbicos de gas natural consumido a un kilogramo por centímetro cuadrado (98060 Pa) y 20 °C.

Los niveles máximos permisibles podrán rebasarse durante el inicio de la operación de arranque, siempre que se cumpla con lo siguiente:

- Emisión de partículas para la combustión de combustóleo no exceda períodos mayores de 15 minutos y no más de tres veces al día.
- Para emisiones de equipo con capacidad mayor de  $10^6 \times 10^9$  joules/hora que no excedan períodos de 7 horas y no más de dos veces al año
- Para emisiones de combustión de gas natural que no excedan períodos de 10 minutos y no más de tres veces al día.



Los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas son:

FLUJO DE GASES EN LA FUENTE m <sup>3</sup> /min	NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION DE PARTICULAS SOLIDAS	
	zonas críticas mg/m <sup>3</sup>	resto del país mg/m <sup>3</sup>
5	1,536	2,304
10	1,148	1,722
20	858	1,287
30	724	1,086
40	641	962
50	584	876
60	541	811
80	479	719
100	437	655
200	326	489
500	222	333
800	182	273
1000	166	249
3000	105	157
5000	84	127
8000	69	104
10000	63	95
20000	47	71
30000	40	60
50000	32	48

La interpolación y extrapolación de los datos no contenidos en esta tabla para zonas críticas, esta dada por la ecuación:

$$E = 3020C^{-0.42}$$

y para el resto del país:

$$E = 4529.7C^{-0.42}$$

En donde:

- E = Nivel máximo permisible de emisión en miligramos por metro cúbico normal.
- C = Flujo de gases en la fuente en metros cúbicos normales por minutos.

La emisión está referida a condiciones normales de temperatura 25 °C y presión de 760 mmHg base seca. (43)



Los niveles máximos permisibles de emisión de partículas provenientes de los hornos de calcinación de la industria del cemento son:

TIPO DE INSTALACION	EMISION MAXIMA PERMISIBLE (kg/h)		
	<300	300 a 366	>366
alimentación al horno de calcinación en ton/h			
Nueva:			
Urbana	$E = 16.264(P)^{0.18}$	0.150(P)	0.150(P)
no urbana	$E = 18.975(P)^{0.18}$	$18.975(P)^{0.18}$	0.150(P)
Existente:			
Urbana	$E = 16.264(P)^{0.18}$	0.150(P)	0.150(P)
no urbana	$E = 21.685(P)^{0.18}$	$21.685(P)^{0.18}$	

en donde:

(P) = peso del proceso (ton/h).

La emisión máxima permisible de las instalaciones existentes no urbanas, con capacidades de hasta 366 ton/h será de  $18.975(P)^{0.18}$  (kg/h), a partir de 1991; con posterioridad a esta fecha, las plantas con capacidad mayor de la señalada deberán cumplir con 0.150(P) kg/h.

La concentración ambiente de las partículas en los límites exteriores del predio de la planta, no deberá ser superior a  $275 \mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio de 24 horas. (40)

Los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido y trióxido de azufre a la atmósfera, provenientes de las plantas productoras de ácido sulfúrico existentes son:

CAPACIDAD DE LA PLANTA AL 100%	EMISION MAXIMA PERMISIBLE (kg SO <sub>2</sub> /ton H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		
	Ubicadas en zonas críticas	Ubicadas en cualquier otra parte del país	Para las de nueva creación
1 - 500	17.5	28.0	13.0
501 - 700	13.0	20.0	3.0
701 - 1000	9.0	14.0	3.0
>1000	4.0	7.0	3.0

El valor atribuible a su emisión en la calidad del aire en el límite del predio, deberá ser inferior a 0.234 ppm de SO<sub>2</sub> para las denominadas zonas críticas y 0.3 ppm de SO<sub>2</sub> para el resto del país, ambas concentraciones referidas en promedio horario y aplicables para cualquier época del año. (41)



Los niveles máximos permisibles de emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos, en función del año en que sale a la venta el modelo del motor del vehículo son:

AÑO DE VENTA DEL MODELO	MONOXIDO DE CARBONO EN % EN VOLUMEN	HIDROCARBUROS EN ppm
1979 y anteriores	6.0	700
1980-1986	4.0	500
1987 y posteriores	3.0	400

En lugares con altitud menor a 1,500 m sobre el nivel del mar, los niveles máximos permisibles de emisión en modelos de los años 1979 y anteriores son: 5.5 volumen de CO y 650 ppm de hidrocarburos. (39)

#### CLASIFICACION DE ATMOSFERAS PREPARADAS PARA HORNOS. (46)

La American Gas Association ha clasificado las atmósferas preparadas importantes comercialmente en seis grupos en base al método de preparación o del constituyente original empleado. Estos grupos son definidos como sigue:

**CLASE 100.-** Base exotérmico. Formado por una combustión parcial o completa de una mezcla de gas-aire; se puede eliminar agua para establecer el punto de rocío que se desea.

**CLASE 200.-** Preparada base nitrógeno. Base exotérmica con dióxido de carbono y sin vapor de agua.

**CLASE 300.-** Base endotérmica. Formada por una reacción parcial de una mezcla de gas combustible y aire en una cámara catalítica calentada externamente.

**CLASE 400.-** Base carbón. Se forma haciendo pasar aire a través de una cama de carbón incandescente.

**CLASE 500.-** Base exotérmica-endotérmica. Formada por la combustión completa de una mezcla de gas combustible y aire, eliminando el vapor de agua, y regenerando dióxido de carbono y monóxido de carbono por medio de la reacción con gas combustible en una cámara llena calentada externamente.

**CLASE 600.-** Base amoníaco. Esta puede consistir de amoníaco crudo, amoníaco disociado o disociado parcialmente o completamente quemado con el punto de rocío regulado.

Estas clases son subclasificadas y designadas numericamente para indicar las variaciones en el método con el que se prepararon. Esta subclasificación se diferencia reemplazando los dos ceros de las seis designaciones como sigue:

01 Indica el uso de una mezcla pobre de aire-gas.

02 Indica el uso de una mezcla rica aire-gas.

03 y 04 Indican que la preparación del gas fue completada dentro del mismo horno, sin el uso de una máquina separadora o de generador.

05 y 06 Indican que la base del gas original fue posteriormente pasado a través del carbón incandescente antes de entrar a la cámara de trabajo.

07 y 08 Indican la adición de un gas combustible, hidrocarburo crudo al gas base antes de entrar a la cámara de trabajo.



09 y 10 Indican la adición de un gas crudo, hidrocarburo crudo y amoníaco anhídrido a el gas antes de que entre a la cámara de trabajo.

11 y 12 Indican la adición de una mezcla combustible de cloro, hidrocarburo combustible gaseoso y aire al gas base antes de entrar a la cámara de trabajo.

13 y 14 Indican que el gas base se ha limpiado de sulfuros y de olores antes de entrar a la cámara de trabajo.

15, 16, 17, y 18 Indican la adición de vapor de litio al gas base antes de entrar a la cámara de trabajo.

19 y 20 Indican que la preparación del gas fue completada dentro del horno con la adición de vapor de litio.

21 y 22 Indican que se le dió algún tratamiento especial al gas base antes de que entrara en la cámara de trabajo.

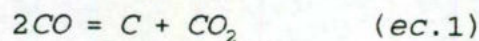
23 y 24 Indican la adición de vapor y aire junto con un catalizador dentro del generador para convertir CO a CO<sub>2</sub>, el cual es eliminado.

25 y 26 Indican la adición de vapor junto con un catalizador dentro del generador para convertir CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> el cual es eliminado.

#### CONTROL DE POTENCIAL DE CARBONO EN UNA ATMOSFERA PARA TRATAMIENTO TERMICO

El control del potencial de carbono tradicionalmente se ha logrado por el control de la concentración de vapor de agua, de dióxido de carbono o por la presión parcial de oxígeno.

El principio del control de potencial de carbono puede ser ilustrado con la siguiente reacción de equilibrio:



La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_1 = \frac{a_c P_{CO_2}}{(P_{CO})^2} \quad (ec.2)$$

En donde  $a_c$  es la actividad del carbón y  $P_{CO}$  y  $P_{CO_2}$  con las presiones parciales de CO<sub>2</sub> y CO, respectivamente.

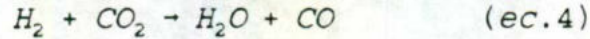
De aquí se puede derivar la siguiente expresión:

$$a_c = K_1 \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}} \quad (ec.3)$$

La cantidad de  $a_c$  esta relacionada con el potencial de carbono por medio de relaciones isotérmicas de equilibrio. Debido a que  $K_1$  sólo depende de la temperatura y la  $P_{CO_2}$  queda constante, el potencial de carbono se puede controlar variando la presión de CO<sub>2</sub>.

El principio del control de potencial de carbono por medio del control de presión de vapor de agua (punto de rocío) se puede demostrar facilmente considerando las ecuaciones siguientes:





La constante de equilibrio para esta ecuación es  $K_2$ , y esta dada por:

$$K_2 = \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \quad (ec.5)$$

y se puede derivar la siguiente ecuación:

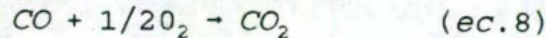
$$P_{CO_2} = \frac{P_{H_2O}}{K_2 P_{H_2}} P_{CO} \quad (ec.6)$$

Substituyendo la  $P_{CO_2}$  en el lado derecho de la ec. 3:

$$a_c = K_1 K_2 \frac{P_{CO}}{P_{H_2O}} P_{H_2} \quad (ec.7)$$

Debido a que  $K_1$  y  $K_2$  sólo dependen de la temperatura y las presiones del hidrógeno y del monóxido de carbono quedan constantes en la atmósfera de carburizado, el potencial de carbono puede ser controlado por medio de la presión del vapor de agua (punto de rocío). La relación de equilibrio calculada entre el punto de rocío y el porcentaje en peso de carbono para una atmósfera endotérmica que contiene 20% de CO y 40% de  $H_2$  se presenta en la figura 4.1.

Basado en consideraciones termodinámicas, se puede demostrar que por medio del control de la presión parcial de oxígeno se puede controlar el potencial de carbono. Bajo condiciones de equilibrio la presión de oxígeno se relaciona con la presión de  $CO_2$  con la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio para esta ecuación es:

$$K_3 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} (P_{O_2})^{1/2}} \quad (ec.9)$$

De aquí se obtiene:

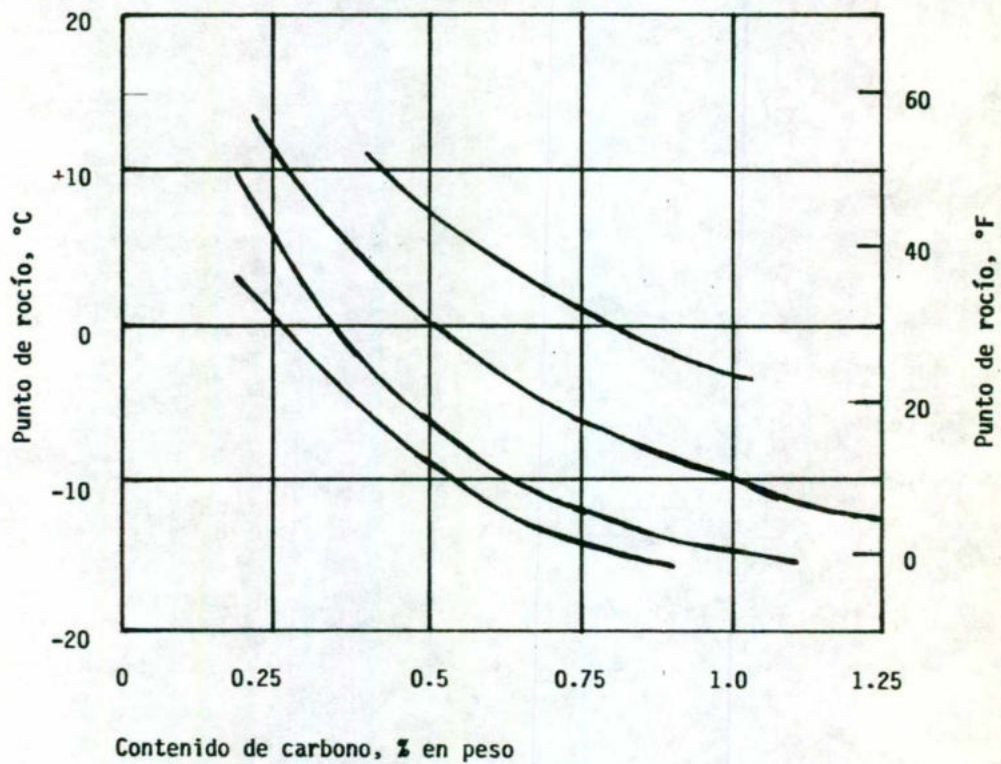
$$P_{CO_2} = K_3 (P_{O_2})^{1/2} P_{CO} \quad (ec.10)$$

substituyendo la ec. 10 en la 3:

$$a_c = \frac{K_1 P_{CO}}{K_3 (P_{O_2})^{1/2}} \quad (ec.11)$$

$K_1$  y  $K_3$  sólo dependen de la temperatura y se mantiene constante la  $P_{CO}$ , y por lo tanto el potencial de carbono se puede controlar con la presión parcial del oxígeno.





Contenido de carbono, % en peso

Los contenidos tomados de CO y H<sub>2</sub> son 20% y 40%, respectivamente.

Figura 4.1. Relación de equilibrio calculada entre el punto de rocío y el % en peso de carbono en una atmósfera base-endotérmica. (46)



APARATOS PARA EL CONTROL DEL POTENCIAL DE CARBONO EN UNA ATMOSFERA PARA TRATAMIENTO TERMICO.

APARATO	PARAMETRO	SENSIBILIDAD	RESPUESTA	FLUCTUACIONES
Orsat	composición del gas	± 0.2 %	30 min	± 0.04 %
Copa de cloruro de Li	punto de rocío	± 0.05 %	6 min	± 0.04 %
Resistencia de alambre de hierro (potenciómetro).	resistencia eléctrica	± 0.04 %	18 min	± 0.06 %
Cromatógrafo de gases Infrarrojo	composición del gas (CO <sub>2</sub> )	0.02 %	10 min	± 0.05 %
a) sigma	Unidades wobbe	0.15 %	9 s	± 0.06 %
b) Junkalor		0.05 %	12 min	± 0.15 %
Probetas de oxígeno (célula electroquímica de óxido de zirconio)	Potencial de oxígeno	± 0.015 %	3 min	± 0.06 %
Laminilla Shimstock	Potencial de carbono	0.05 %	1 s	± 0.04 %
			23 min	0.04 %

ANALISIS DE GASES. (53)

Existen los métodos de oxidación y absorción para el análisis de mezclas gaseosas, los componentes de dicha mezcla son determinados por la medición sistemática de los cambios de volumen del gas. Estos cambios son debidos a la eliminación sucesiva de ciertos componentes de la mezcla por el tratamiento con reactivos líquidos absorbentes adecuados y sometiendo a los componentes combustibles a una oxidación.

Los líquidos son específicos para la absorción química de ciertos gases de la mezcla. Otros gases para los cuales no hay reactivos de absorción selectivo, son oxidados y los productos de oxidación son medidos y la medición de los gases producidos se usa para calcular el volumen del gas quemado.

El método de absorción consiste en iniciar con un volumen conocido de mezcla de gases medido en la bureta, la mezcla es pasada por la vía de conexión hacia la pipeta de absorción, después en la otra en el orden apropiado tomando la lectura correspondiente al volumen de antes y después del tratamiento. La diferencia en volumen debida a la absorción representa la cantidad del componente presente en la mezcla, y los resultados se expresan en por ciento en volumen.

Las mezclas de gases frecuentemente contienen hidrógeno e hidrocarburos, para los cuales se aplican métodos de oxidación debido a que no hay reactivos absorbentes adecuados. El monóxido de carbono se puede determinar tanto por oxidación como por absorción.

Suponiendo la presencia de hidrocarburos, hidrógeno y monóxido de carbono, primero se somete el gas a una absorción y después a la oxidación. El hidrógeno se oxida a agua y el monóxido de carbono a dióxido de carbono. Los hidrocarburos restantes no son afectados y se sujetan a la oxidación catalítica o a combustión baja con adición de oxígeno.

ANALIZADORES DE PUNTO DE ROCIO. (46)

Los analizadores de punto de rocío miden la presión parcial de vapor de agua en la atmósfera del horno. El punto de rocío es definido como la temperatura (a una presión determinada) a la cual una mezcla de gases iniciará la precipitación de su contenido de humedad.



El control del potencial de carbono por medio de punto de rocío es barato y relativamente simple. Y es un método ampliamente aceptado en la industria para el control de atmósferas base endotérmicas.

Los analizadores del punto de rocío son:

- Copa de rocío,
- Cámara de niebla,
- Espejo enfriado,
- Instrumento de metal enfriado, y
- Cloruro de litio.

**Copa de rocío.** Se introduce el gas muestra a través del lado exterior de una copa pulida hecha de cobre y cromada. La copa es encerrada en un recipiente de vidrio de modo que se puede observar cuando la humedad se condensa sobre la superficie de la copa (lo cual indica que el punto de rocío se ha alcanzado). La superficie de la copa es enfriada progresivamente por medio de trozos pequeños de hielo en acetona (o metanol) que se tienen en su interior, y cuando ocurre la condensación se anota la temperatura indicada en el termómetro que está dentro de la acetona.

La medida de punto de rocío en copa es más exacta cuando se usan puntos de rocío arriba del punto de congelamiento del agua (0°C).

Para el uso de la copa se necesita de mucha habilidad y consistencia del operador, y no se recomienda para un control cerrado. Se pueden tomar lecturas incorrectas de punto de rocío, si la atmósfera es hollinienta, o si hay grietas en la copa, o si la iluminación sobre el área de la copa en donde se observa es muy poca.

**Camara de niebla.** Es usada por la industria porque es portátil y proporciona lecturas exactas y consistentes en un rango amplio de puntos de rocío y no necesita de enfriador externo o refrigeración mecánica.

La operación de la cámara de niebla se basa en el principio de que un gas expandido rápidamente enfriado adiabáticamente producirá una niebla únicamente cuando sean satisfechos los requerimiento de caída de presión, temperatura ambiente, y el contenido de humedad en el gas muestra.

La atmósfera de muestra es extraída en el aparato por medio de una pequeña bomba manual y se mantiene a baja presión en una cámara de observación o de niebla. Un indicador de presión indica la relación entre la presión de la muestra, la atmósfera el horno y la presión atmosférica ambiental. La temperatura se indica con un termómetro colocado dentro de la cámara. La muestra se mantiene en la cámara por varios segundos para estabilizar la temperatura, después se afloja la válvula, liberando la presión e iniciando un enfriamiento adiabático, el cual causa una condensación visible. La niebla es observada fácilmente debido a un sistema de lentes que proporcionan un rayo de luz en la cámara de niebla cuando es aflojada la válvula. El procedimiento se repite para encontrar el punto final (el punto en el cual la niebla desaparece). El punto de rocío se determina refiriéndose a una carta hidrográfica basada en la temperatura inicial y de la presión indicada por el regulador de presión en el punto donde desapareció la niebla.

#### **EL DETERMINADOR ORSAT. (53)**

Se compone de una bureta con camisa de agua de 100 ml de capacidad, conectada mediante un tubo capilar múltiple (manifold) a cuatro pipetas, tres de las cuales contienen respectivamente soluciones absorbentes para dióxido de carbono, oxígeno y monóxido de carbono y que generalmente contienen tubos o varillas de vidrio para presentar mayor superficie reactiva a los gases, la cuarta pipeta contiene solamente agua y se la usa con un tubo que contiene amianto purificado impregnado con paladio, que se calienta mediante una lámpara pequeña de alcohol. La última pipeta y el tubo de paladio se omite



en algunos aparatos. La bureta y el frasco de nivel contienen agua acidulada coloreada con un indicador apropiado, lo que indica cualquier anomalía accidental con los reactivos (fig. 4.2).

Se lleva la muestra al aparato pasando por la llave de tres vías. Se enrasa el reactivo en cada pipeta hasta una línea que está justo debajo de la conexión de goma.

**Absorción de dióxido de carbono.** Enjuagar la bureta nivelando ligeramente el bulbo, así se llena la bureta de gas bajo presión ligera para evitar la posibilidad de tirar la solución de la pipeta en el tubo. Entonces regresar la llave del tubo para conectar a la pipeta (ver fig. 4.2) y continuar enjuagando la bureta nivelando el bulbo hasta que el líquido confinado alcance la parte superior de la bureta y todo el gas haya sido pasado al interior de la pipeta. Bajar la bureta nivelando el bulbo y llevando el gas al interior de la bureta. Repetir esto tres veces. La última vez el gas es regresado a la bureta, llevar el nivel de la solución de hidróxido de potasio a el punto de referencia en el vástago capilar de la pipeta. Cierre la llave de la pipeta (ver fig. 4.3) y lea la bureta.

El gas deberá ser pasado dos veces más dentro de la pipeta con hidróxido de potasio para una revisión. Si la lectura es la misma que antes, es porque todo el dióxido de carbono ha sido eliminado y se puede seguir con el análisis. Si se necesitan más de 6 pasos para obtener eliminación completa, debe de cambiarse la solución. Si el gas contiene un porcentaje alto de dióxido de carbono, esto es ventajoso cuando se permite que el gas permanezca en la pipeta por un minuto para efectuar una absorción más rápida.

El volumen de dióxido de carbono después de la absorción, restado del volumen inicial de la muestra es igual al volumen de dióxido de carbono en la muestra.

$$\%CO_2 = \frac{\text{ml de dióxido de carbono} \times 100}{\text{ml de muestra inicial}}$$

#### ABSORCION DEL OXIGENO.

Si se usa Oxsorbent (reactivo de patente A39-710 de Burrell Corporation) como el medio de absorción para el oxígeno, pasar el gas dos veces dentro de la pipeta, y leer la bureta. Pasar el gas una vez más y asegurarse de que todo el oxígeno haya sido absorbido y leer otra vez. La muestra puede recoger trazas de vapores de ácido del Oxsorbent y para terminar el trabajo hacer pasar el gas a través de la pipeta con hidróxido de potasio antes de leer en la bureta.

Si se usa pirogalol alcalino como medio absorbente, pasar el gas 4 veces a través de la solución de pirogalol, permitiendo que el gas permanezca en la pipeta por un minuto. Continúe esto hasta que la lectura sea constante. Si se necesita más de 12 veces para absorber el oxígeno, remplace por solución fresca.

El volumen medido después de la absorción del oxígeno es restado al volumen medido después de la absorción del dióxido de carbono y la diferencia es el volumen de oxígeno en la muestra.

$$\%O_2 = \frac{\text{ml de oxígeno} \times 100}{\text{ml de muestra inicial}}$$

#### ABSORCION DEL MONOXIDO DE CARBONO

Cuando se tiene oxígeno en cantidades considerable se recomienda usar dos pipetas de absorción. La primera llena con cloruro cuproso y la segunda preferiblemente con Cosorbent (reactivo de patente A39-720 Burrell Corporation), pero también se puede usar cloruro cuproso.



Si sólo se usa cloruro cuproso, el gas se puede limpiar de vapores de ácido en la pipeta de hidróxido de potasio.

Pasar el gas 4 veces por la primer pipeta para absorber el volumen de monóxido de carbono. Si se usa Cosorbent en la segunda pipeta, eliminar los vapores ácidos y entonces pasarlo dos veces a la segunda pipeta. Debido a que el Cosorbent no tiene presión de vapor apreciable, la muestra puede ser llevada directamente de regreso a la bureta y hacer la lectura.

Si se usó en la segunda pipeta cloruro cuproso, la solución debe ser fresca o el análisis estará sujeto a errores debido al escape de monóxido de carbono. Después que el cloruro cuproso ha absorbido alrededor de 10 ml de monóxido de carbono, este ya no es confiable y por lo tanto se debe cambiar.

El volumen medido después de la absorción del monóxido de carbono restado al volumen medido después de la absorción del oxígeno nos da el volumen de monóxido de carbono en la muestra.

$$\%CO = \frac{\text{ml de monóxido de carbono} \times 100}{\text{ml de muestra inicial}}$$

**Determinación de hidrógeno.** Para la determinación que debe efectuarse después que los gases mencionados hayan sido eliminados de la mezcla de gases, se deja entrar aire en la bureta hasta que el volumen total sea aproximadamente 100 ml y se lee exactamente el volumen. Se calienta suavemente el pequeño capilar que contiene amianto con paladio mediante una lámpara de alcohol y se hace pasar el gas muy lentamente de la bureta a la pipeta; el hidrógeno se combina con el oxígeno en la superficie del catalizado. El gas se vuelve a la bureta y la operación se repite después de medir el volumen del gas residual. Dos tercios de la contracción representa el volumen de hidrógeno. Si la temperatura no se eleva más de 200°C, el metano y sus homólogos no se queman y quedan en el resto del gas.

Ha habido varias mejoras para la determinación de hidrógeno y metano, ya sea solos o en una mezcla. Las más importantes son: un tubo pyrex en U, que contiene óxido cúprico y que se puede calentar en un pequeño horno eléctrico a 270-300°C ("pipeta" de combustión fraccionada o tubo de combustión fraccionada de óxido de cobre) y una pipeta con espiral de platino que se puede calentar eléctricamente y su temperatura se puede regular mediante un reóstato (pipeta de combustión lenta). La pipeta de combustión fraccionada se emplea para oxidar monóxido de carbono e hidrógeno; a 270-300°C, se puede efectuar la oxidación en presencia de hidrocarburos saturados, tales como metano y etano. La disminución de volumen da directamente el volumen de hidrógeno, mientras la combustión del monóxido produce un volumen igual de dióxido de carbono ( $2CO + O_2 = 2CO_2$ ) que se determina por absorción; en este último caso debe emplearse mercurio como líquido de cierre. En el análisis de mezclas que contienen metano y etano, resulta mejor determinar el CO por absorción y el hidrógeno por combustión. Por lo tanto este se determina haciendo pasar el gas por el tubo en U que contiene óxido cúprico a 290-300 °C, a una velocidad de 10 ml por minuto y se le hace volver a la bureta repitiéndose la operación hasta constancia de volumen. La pipeta de combustión lenta, que contiene de preferencia mercurio como líquido de cierre, se emplea para la determinación de metano y/o etano.

#### VENTAJAS DEL ANALIZADOR ORSAT

Tiene la ventaja de un bajo costo inicial, simplicidad en su operación, portabilidad, y la capacidad de analizar con exactitud todos los constituyentes encontrados en una atmósfera de tratamiento térmico.

No necesita de procedimientos de estandarización. Solamente se debe estar seguro de que las solución sean frescas en su preparación y que las conexiones estén bien seguras. Por lo tanto la exactitud y reproducibilidad de resultados depende en mucho



de la técnica del operador, se pueden obtener resultados satisfactorios de un personal no técnico después de un período corto de capacitación. La exactitud depende de la escala usada. A concentraciones altas son más exactos que a bajas. Permite detectar grietas por aire, agua o de degeneración del catalizador en el generador.

#### DESVENTAJAS

Las principales son: a) un tiempo largo para el análisis, comparado con el que se requiere con método nuevos, y b) los errores relativamente grandes que pueden ocurrir en determinaciones de dióxido de carbono; la absorción de monóxido de carbono y del oxígeno no es total, ya que para que esto ocurriera debería haber una agitación del absorbente con el gas y tal cosa no es fácil de efectuar en este aparato y este error se disminuye usando pipetas cargadas de tubos de vidrio, pero es suficientemente. Es impracticable el control automático de la atmósfera.

#### ABSORBENTES PARA LOS DIVERSOS GASES

**Dióxido de carbono.** El reactivo más común es una solución acuosa al 25-33 % (en peso) de hidróxido de potasio p.a. Para el aparato Orsat se recomienda de 40-50 %, para reducir el número de veces que han de cambiarse los reactivos, en el aparato. No debe emplearse hidróxido de sodio porque precipita carbonato de sodio que es poco soluble en la solución de su hidróxido, no así la sal de potasio. Todos los gases ácidos, como el sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y cianuro de hidrógeno son, también, absorbidos por la solución alcalina; por esta razón se deben eliminar previamente.

**Hidrocarburos no saturados.** El absorbente más satisfactorio es el ácido sulfúrico fumante que contenga 20-35 % de  $\text{SO}_2$  libre (p.e. 1.94). Absorbe todos los hidrocarburos olefínicos, acetilénicos y aromáticos. El reactivo debe emplearse a una temperatura superior a los  $15^\circ\text{C}$ , pues si es inferior, puede cristalizar ácido piro-sulfúrico. La absorción es total en 2-5 min; la velocidad de absorción se incrementa con el aumento de la superficie de reacción mediante tubos o bolitas de vidrio. El gas residual debe tratarse con solución de hidróxido de potasio, para absorber los vapores ácidos. El ácido sulfúrico fumante no debe mantenerse durante mucho tiempo sobre el mercurio.

Para absorber hidrocarburos no saturados, también se emplea una solución de bromo en solución de bromuro de potasio al 10%. El agua de bromo ataca el mercurio mucho más fácilmente que el oleum y no debe emplearse si se usa mercurio como líquido de cierre. Se puede ajustar la concentración de manera que la solución sea amarillo intenso, que absorbe bien y ataca poco al mercurio. Después de este tratamiento, el gas debe tratarse con la solución de hidróxido de potasio, para eliminar el vapor de bromo.

En la práctica los hidrocarburos pesados se absorben juntos, pero se pueden absorber por separado:

**Acetileno.** Se absorbe en solución amoniacal de cloruro cuproso, con formación de acetiluro cuproso,  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ , pero el reactivo no se puede emplear en presencia de monóxido de carbono ni de oxígeno. Con el reactivo mercuri-yoduro de potasio, solamente se absorbe acetileno (1 ml absorbe 25 ml de acetileno) y no monóxido de carbono. Este reactivo se prepara disolviendo 25 g de yoduro mercúrico y 30 g de yoduro de potasio en 100 ml de agua, e inmediatamente, antes de usarlo, se mezcla con la solución de hidróxido de potasio.

**Benceno.** Se absorbe fácilmente en ácido sulfúrico concentrado y así se le separa del etileno, pero no de las olefinas superiores. Se puede absorber el benceno con el reactivo cianuro de níquel amoniacal; el etileno no se absorbe.

El reactivo de cianuro de níquel amoniacal se prepara agregando una solución de 25 g de cianuro de potasio en 40 ml de agua, en otra de 50 g de sulfato de níquel cristalizado en 75 ml de agua. Se agrega 125 ml de solución concentrada de amoníaco a la anterior y se agita hasta disolución total del cianuro de níquel. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$

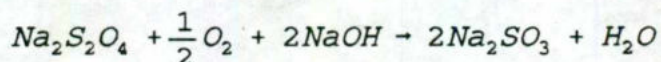


y se deja en reposo, a esta temperatura durante 20 minutos. Se decanta la solución limpia separándola del sulfato de potasio que ha cristalizado, y se trata con una solución de 18 g de ácido cítrico cristalizado, en 10 ml de agua. Se deja la mezcla a 0°C durante 10 min, se decanta la solución sobrenadante de color azul verdoso y se pasa a la pipeta de absorción (cargada con trozos de vidrio). Se agrega 2 gotas de benceno puro al reactivo y se agita hasta que el benceno se combine con el reactivo (2-3 min), lo que se reconoce por la aparición de un precipitado granular fino, blanco. Es necesaria la adición de una pequeña cantidad de benceno porque se ha comprobado que el reactivo recién preparado no elimina rápidamente el vapor de benceno hasta que se haya formado el compuesto entre el benceno y el cianuro de níquel amoniacal.

**Oxígeno.** Para la absorción de éste se usan comúnmente tres absorbentes:

**Pirogalol alcalino.** Para los aparatos Orsat y Hempel basta una solución de 15 g de pirogalol en 100 ml de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50% (preparada a partir de droga p.a. y KOH electrolítico). Para una absorción total se debe agitar durante unos 3 min a 20°C; abajo de 15°C la absorción es muy lenta. Preparar la solución tres días antes de usarla, o bien, prepararla el mismo día y calentarla a 100°C durante una hora.

**Hiposulfito de sodio.** La reacción que se produce es la siguiente:



La solución se prepara mezclando las soluciones: de 50 g de hiposulfito de sodio comercial en 250 ml de agua, y 30 g de hidróxido de sodio en 40 ml de agua. La absorción del oxígeno es más lenta que con pirogalol alcalino, pero se puede efectuar la absorción a bajas temperaturas, en las que no se puede emplear el pirogalol. Con esta solución no reaccionan los hidrocarburos no saturados.

Se puede aumentar considerablemente la velocidad de absorción, agregando antraquinona- $\beta$ -sulfonato de sodio. Se recomienda una solución de 16 g de antraquinona- $\beta$ -sulfonato de sodio y 100 ml de agua. Cuando esta no sirve su color cambia de rojo sangre a pardo. El reactivo no se conserva más de una semana.

**Fósforo.** Para la absorción de oxígeno se usan varillas finas de fósforo amarillo, una ventaja de este reactivo es que no se requiere una renovación frecuente. La absorción requiere de unos 3 minutos; el contenido de oxígeno del gas no debe exceder de 50%, de otro modo, se pueden producir explosiones. Durante la absorción se producen nubes blancas de óxido, que se disuelven en el agua, cuya desaparición indica que la absorción es total. Se debe cambiar de vez en cuando el agua en que se mantiene sumergido el fósforo, para eliminar los ácidos fosfórico y fosforoso que se forman. El fósforo debe estar protegido contra la luz para que no se forme una capa de fósforo rojo sobre la superficie. La temperatura debe ser mayor a 15°C; a temperatura menor la absorción es muy lenta. No debe haber acetileno e hidrocarburos no saturados pues inhiben la reacción.

PARA MONOXIDO DE CARBONO SE USAN REACTIVOS COMO:

**Solución amoniacal de cloruro cuproso,** con el que se forma un complejo  $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}$ . La solución se prepara agregando 125 ml de ácido clorhídrico concentrado a 40 g de cloruro cuproso, y después, con cuidado, 130 ml de solución concentrada de amoníaco; se enfría hasta temperatura ambiente y se agrega una pequeña cantidad (unos 15 ml) de amoníaco hasta que el precipitado blanco se disuelva.

**Sulfato cuproso- $\beta$ -naftol,** que forma un compuesto estable de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}$ . Se prepara agregando, con cuidado, 200 ml de ácido sulfúrico concentrado, p.e.= 1.84 a 25 ml de agua; la solución fría se agrega poco a poco, a intervalos, a 20 g de óxido cuproso



preparado en un mortero y la mezcla se muele bien para tener el sólido en fina suspensión. Se agrega 25 g de  $\beta$ -naftol y moliendo se le incorpora a la mezcla; la mezcla final se filtra por lana de vidrio o por embudo filtrante de vidrio sinterizado y, rápidamente, se la pasa a la pipeta de absorción. El reactivo se debe conservar a temperatura mayor de 15°C, protegido de la atmósfera; el  $\beta$ -naftol se separa a baja temperatura y la mezcla se oxida lentamente si se la expone al aire.

El óxido cuproso se prepara agregando 100 g de acetato cúprico a un litro de agua destilada contenida en un matraz de 2 litros, y calentando hasta disolución del acetato. La solución se filtra, se calienta hasta ebullición y se agrega una solución de 60 g de glucosa en 400 ml agua, se continua la ebullición hasta que el color azul se decolore un poco y la mezcla se deja en reposo hasta que se separa el óxido cuproso rojo. Este se lava una vez con alcohol y finalmente se lo seca en un desecador al vacío.

El reactivo de sulfato cuproso- $\beta$ -naftol absorbe totalmente al monóxido de carbono (1 ml absorbe unos 5 ml de CO); no absorbe hidrógeno ni metano; sin embargo la absorción es más lenta (requiere hasta 30 min). Se debe lavar el gas con solución de hidróxido de potasio, después del contacto con el reactivo, puesto que el gas residual puede tener vestigios de vapores ácidos.

#### PARA EL HIDROGENO

Generalmente se determina junto con el metano, por combustión. Pero también se puede determinar por separado por absorción.

El absorbente principal del hidrógeno es el paladio. El hidrógeno en contacto con el paladio, en presencia de oxígeno, se elimina parcialmente por absorción y parcialmente por combustión catalítica. Dos tercios de la contracción debida a la combustión corresponde al volumen de hidrógeno que se ha oxidado. El método no es muy exacto porque se oxidan además pequeñas cantidades de monóxido de carbono y de metano. Para disminuir este error se usa amianto paladiado y se calienta a 100°C.



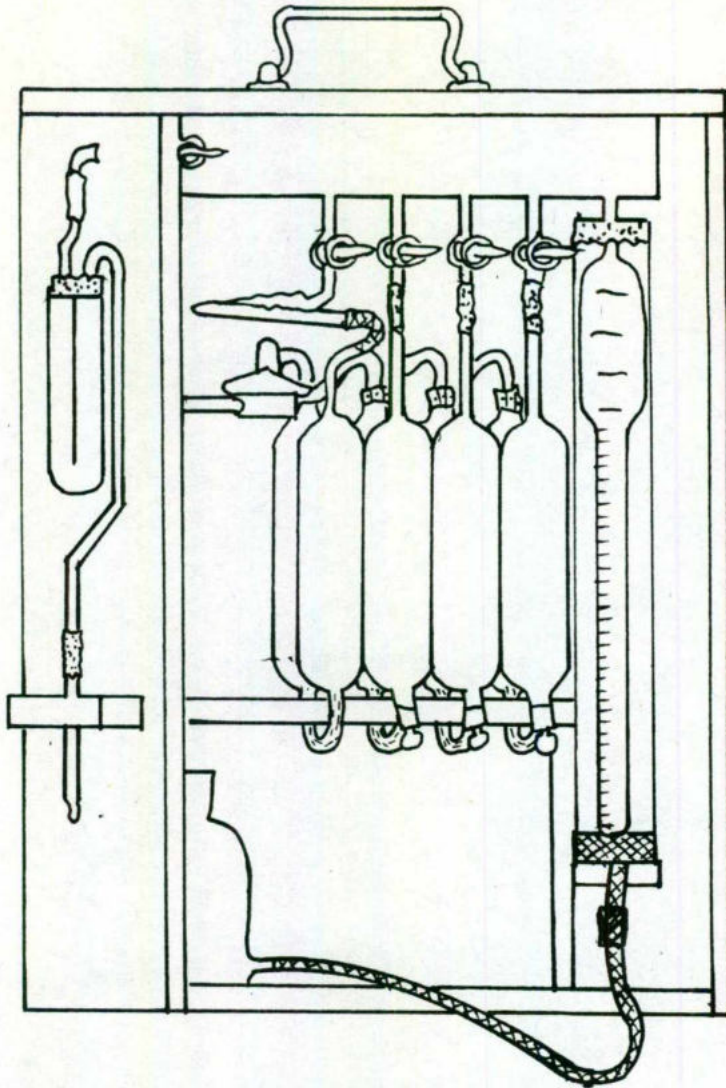
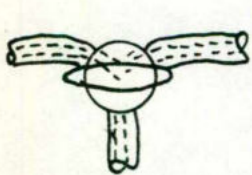
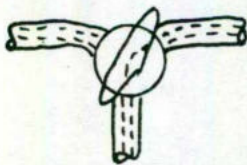


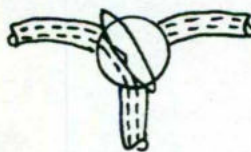
Figura 4.2 . Aparato Orsat (54)



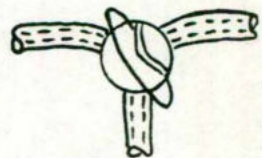
Llave de paso abierta en postura atravesada



Llave de pso conectando la pipeta al lado derecho del conducto



Llave de paso conectando la pipeta al lado izquierdo del conducto



Llave de paso cerrada

Figura 4.3 (53)

Figura 4.4 (53)



## ACEROS

## GENERALIDADES. (52)

## CLASIFICACION Y USOS DE LOS ACEROS AL CARBONO Y BAJA ALEACION

Los aceros pueden ser clasificados por una variedad de sistemas dependiendo de:

- La composición, tal como aceros al carbono, baja aleación, o inoxidable.
- Métodos de fabricación, como de hogar abierto, procesos de oxígeno básico, o de horno eléctrico.
- Métodos de terminado, tal como laminado en caliente y en frío.
- La forma de productos, forma de barra, placa, lámina, tira, tubo o estructural.
- La práctica de desoxidación, como acero calmado, semicalmado.
- Por microestructura en ferrítico, perlítico y martensítico.
- Según el nivel de resistencia requerida.
- Por el tratamiento térmico, recocido, templado, normalizado y proceso termomecánicos.
- Descripción de calidad, de forja y comercial.

**Aceros al carbono.** El American Iron y el Steel Institute definen acero al carbono como sigue: cuando no se especifica el contenido mínimo para cromo, cobalto, columbio (niobio), molibdeno, níquel, titanio, tungsteno, vanadio o zirconio, o algún otro elemento que sea agregado para obtener un efecto deseado en la aleación; cuando el mínimo de cobre no excede de 0.40 %; o cuando no se excede en los porcentajes máximos de los siguientes elementos: Manganeso 1.65 %, silicio 0.60 %, cobre 0.60%.

En general, los aceros al carbono contienen hasta un total de 2 % de elementos aleantes y pueden ser divididos en aceros bajo carbono, medio carbono, alto carbono y ultra-alto carbono.

**Aceros bajo carbono.** Contienen hasta 0.30 % de C. La mejor categoría de esta clase de acero son los productos laminados usualmente en la condición de laminado en frío y recocido. El contenido de carbono para estos aceros de alta conformabilidad es muy bajo, menor que 0.10 % C, con hasta 0.4 % de Mn. Sus usos típicos son en carrocería de automóviles, hoja de lata y productos de alambre. Para placas estructurales de acero laminadas y secciones, el contenido de carbono puede incrementarse hasta aproximadamente 0.30%. Estos materiales también pueden ser utilizados para estampado, forja, tubos sin costura y placa para calderas.

**Aceros medio carbono.** Son similares al bajo carbono excepto en que el rango de carbono es de 0.3 a 0.60% y el de manganeso de 0.60 a 1.65 %. Incrementando el contenido de carbono hasta aproximadamente 0.5 % con un aumento en el contenido de manganeso lo cual le permite a este acero ser usado en condiciones de templado y normalizado. Estos aceros se usan en flechas, embragues, cigüeñales, ejes, transmisiones y forjas (shafts, couplings, crankshafs, axles, gears). Los aceros con contenidos de carbono en el rango de 0.4 a 0.6 % se usan en barras (rails), railway wheels y rail axles.

**Los aceros alto carbono.** Contienen de 0.60 a 1.00 % de carbono con un contenido en manganeso de 0.30 a 0.90 %. Estos aceros son usados en materiales para resortes y alambres de alta resistencia.



**Aceros ultra-alto carbono.** Son aleaciones experimentales que contienen aproximadamente 1.25 a 2.0 % C. Son procesados termomecánicamente para producir microestructuras que consisten en granos de ferrita equiaxiales, ultrafinos y una distribución uniforme de carburos proeutectoides discontinuos, finos y esféricos. Tal microestructura de estos aceros le da superplasticidad.

**Aceros alta resistencia baja aleacion (arba).** Son aceros microaleados, son diseñados para proporcionar mejores propiedades mecánicas y/o mayor resistencia a la corrosión atmosférica que los aceros al carbono convencionales. La composición química de un acero HSLA (ARBA) puede variar para espesores de diferentes productos para obtener propiedades mecánicas requeridas. Los aceros ARBA tienen contenidos de carbono bajo (0.05 a aproximadamente 0.25% C) para producir una formabilidad adecuada y soldabilidad y tienen contenidos de manganeso de hasta 2.0%. Pequeñas cantidades de cromo, níquel, molibdeno, cobre nitrógeno, vanadio, niobio, titanio y zirconio, se usan en muchas combinaciones.

Estos aceros comúnmente se surten en condición de laminado (as-rolled). También pueden ser abastecidos en laminado controlado (controlled-rolled), normalizado o condición de endurecido por precipitación. La aplicaciones principales de los aceros ARBA son en tubería para gas y aceite, barcos, estructuras costeras, automóviles, equipo (off-highway), y tanques de presión (pressure vessels).

**CLASIFICACION DE LOS ACEROS HSLA:**

- Aceros resistentes al desgaste (weathering).
- Aceros de laminación controlada.
- Aceros de perlita reducida.
- Aceros microaleados.
- Aceros de ferrita acicular.
- Aceros de fase dual.

**SISTEMA DE DESIGNACION SAE-AISI PARA ACEROS AL CARBONO Y BAJA ALEACION:**

<u>números y dígitos</u>	<u>tipo de acero y contenido de aleante, %</u>
<b>Aceros al carbono</b>	
10xx.....	al carbono (Mn 1.00 máx.)
11xx.....	resulfurizados
12xx.....	resulfurizados y refosforizados.
15xx.....	al carbono (rango máx. Mn: 1.00-1.65)
<b>Aceros al manganeso</b>	
13xx.....	Mn 1.75
<b>Aceros al níquel</b>	
23xx.....	Ni 3.50
25xx.....	Ni 5.00
<b>Aceros al níquel-cromo</b>	
31xx.....	Ni 1.25; Cr 0.65 y 0.80
32xx.....	Ni 1.75; Cr 1.07
33xx.....	Ni 3.50; Cr 1.50 y 1.57
34xx.....	Ni 3.00; Cr 0.77
<b>Aceros al molibdeno</b>	
40xx.....	Mo 0.20 y 0.25
44xx.....	Mo 0.40 y 0.52



Aceros al cromo-molibdeno	
41xx.....	Cr 0.50, 0.80 y 0.95; Mo 0.12, 0.20, 0.25 y 0.30.
Aceros al níquel-cromo-molibdeno	
43xx.....	Ni 1.82; Cr 0.50 y 0.80; Mo 0.25
43BVxx.....	Ni 1.82; Cr 0.50; Mo 0.12 y 0.25; V 0.03 mínimo.
	43BVxx..... Ni 1.82; Cr 0.50; Mo 0.12 y 0.25; y V 0.03 mínimo.
47xx.....	Ni 1.05; Cr 0.45; Mo 0.20 y 0.35.
81xx.....	Ni 0.30; Cr 0.40; Mo 0.12.
86xx.....	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.20.
87xx.....	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.25.
88xx.....	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.35
93xx.....	Ni 3.25; Cr 1.20; Mo 0.12.
94xx.....	Ni 0.45; Cr 0.40; Mo 0.12.
97xx.....	Ni 0.55; Cr 0.20; Mo 0.20.
98xx.....	Ni 1.00; Cr 0.80; Mo 0.25.
Aceros al níquel-molibdeno	
46xx.....	Ni 0.85 y 1.82; Mo 0.20 y 0.25.
48xx.....	Ni 3.50; Mo 0.25.
Aceros al cromo	
50xx.....	Cr 0.27, 0.40, 0.50 y 0.65
51xx.....	Cr 0.80, 0.87, 0.92, 0.95, 1.00 y 1.05.
Aceros al cromo (bearing)	
50xx.....	Cr 0.50
51xxx.....	Cr 1.02 C mín. 1.00
52xxx.....	Cr 1.45
Aceros al cromo-vanadio	
61xx.....	Cr 0.60, 0.80 y 0.95; V 0.10 y 0.15 mínimo.
Aceros al tungsteno-cromo	
72xx.....	W 1.75; Cr 0.75.
Aceros al silicio-manganeso	
92xx.....	Si 1.40 y 2.00; Mn 0.65, 0.82 y 0.85; Cr 0 y 0.65.
Aceros alta resistencia baja aleación	
9xx.....	varios grados SAE.
Aceros al boro	
xxBxx.....	La B indica que es acero al boro.
Aceros al plomo	
xxLxx.....	La L indica que contienen plomo.

NOTA 3. La xx al final de los dígitos indican el contenido de carbono (en centésimas de por ciento).



## CLASIFICACION AISI DE LOS ACEROS INOXIDABLES. (55)

<u>Designación de series</u>	<u>clases</u>
2xx	Aceros al cromo-níquel-manganeso; no templables, austeníticos y no magnéticos.
3xx	Aceros al cromo-níquel; no templables, austeníticos y no magnéticos.
4xx	Aceros al cromo-níquel; no templables, martensíticos y magnéticos.
5xx	Aceros al cromo; bajo cromo y resistentes al calor.
6xx	Aceros de endurecimiento por precipitación.

## USOS TIPICOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES. (55)

**Martensíticos** (403, 410, 416, 420, 420F). Válvulas, resortes, tornillos, tuercas, remaches, cuchillería, uniones de aviones, bujes y baleros, partes para bombas, partes de avión.

**Ferríticos** (405, 430): Cambiadores de calor, tubos de calderas, partes para hornos, utensilios domésticos, molduras ornamentales para automóviles, tornillos, tuercas y remaches, equipo de procesos industriales, envases para productos químicos y alimenticios.

**Austeníticos** Encuentran una amplia aplicación en la industria aeronáutica, artículos del hogar, industria lechera, industria papelera, proceso de alimentos, industria textil, industria de transportación, artículos farmacéuticos, ornamentos arquitectónicos, equipo de proceso químico, etc.



## DETERMINACION DE CROMO POR EL METODO DE TITULACION CON PERSULFATO. (47, 48, 49 y 50)

### RESUMEN DEL METODO:

El cromo de la muestra en solución es oxidado a el estado hexavalente con persulfato de amonio en presencia de catalizador de nitrato de plata. Enseguida la muestra se titula con un exceso de sulfato de amonio ferroso para reducir el cromo y se titula por retroceso con permanganato de potasio o dicromato de potasio, dependiendo de la presencia del vanadio.

**NOTA 4:** En la titulación con dicromato, el vanadio no se oxida junto con el exceso de iones ferrosos, y por lo tanto el volumen de dicromato agregado refleja el total de vanadio y de cromo y el calculo del porcentaje de Cromo es alto. En la titulación con permanganato, el V+4 es oxidado a V+5, de este modo se compensa para la reducción del vanadio por sulfato ferroso en un paso anterior.

### INTERFERENCIAS

1.- El níquel, el cobre y el tungsteno interfieren impartiendo color a la solución si se rebasa los límites de: Níquel 1.300 g, cobre 0.260 g y tungsteno 0.005 g debido a esto el indicador sulfonato de difenilamina no se debe usar cuando se elige dicromato de potasio para la titulación por retroceso. El efecto de los elementos es aditivo. Si el valor numérico de la expresión siguiente no excede de 1.300, se puede usar el indicador:

$$(2.6A + 0.05B + 0.01C) \cdot D$$

En donde:

- A = Porcentaje de tungsteno en la muestra,
- B = porcentaje de cobre en la muestra,
- C = porcentaje de níquel en la muestra, y
- D = peso de la muestra (g).

Cuando el valor excede de 1.300, y se usa dicromato de potasio para la titulación por retroceso se debe determinar el punto final potenciométricamente.

### REACTIVOS

1.- Solución de persulfato de amonio. Disolver 15 g de persulfato de amonio  $[(NH_4)_2S_2O_8]$  en agua y diluir a 100 ml. No usar soluciones que hayan sido almacenadas por más de 4 horas.

2.- Solución estándar de sulfato ferroso amoniacal (0.05 y 0.01 N). Disolver 20 y 40g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  respectivamente en 500 ml de  $H_2SO_4$  (5:95) y diluir con este mismo hasta un litro. Saturar la solución con  $CO_2$  para disminuir la proporción de oxidación del ion ferroso. Usar la solución que haya sido valorada o revalorada dentro de 24 horas antes.

### Estandarización.

a).- Contra solución de permanganato de potasio:

Transferir 180 ml de agua, 12 ml de  $H_2SO_4$ (1:1) y 5 ml de  $H_3PO_4$  en un matraz erlenmeyer de 600 ml. Agregar 20 ml de solución de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  desde una bureta de 25 ml registrando el volumen hasta 0.01 ml. Agregar 1 a 2 gotas de indicador 1,10 fenantrolina. Usando una bureta de 25 ml, titular los iones ferroso con solución de permanganato estándar 0.05 ó 0.1 N, mientras se agita el matraz. Cuando casi se alcance el punto final agregar el permanganato gota a gota. Continuar hasta que el color rosa



cambia a un verde claro y persista por mínimo 60 segundos.

Calcule la normalidad de la solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  como sigue:

$$\text{Normalidad} = \frac{A \times B}{C}$$

Donde:

- A= normalidad de la solución de  $\text{KMnO}_4$ ,
- B= mililitros de la solución de  $\text{KMnO}_4$ , y
- C= mililitros de la solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ .

b) Contra dicromato de potasio usando como indicador el sulfonato de difenilamina.

Transferir 180 ml de agua, 12 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$ , y 5 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Agregarle 20 ml de solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  desde una bureta de 25 ml. Agregarle 2 gotas de indicador de sulfonato de difenilamina. Usando una bureta de 25 ml, titular los iones ferrosos con solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.05 ó 0.1 N, con agitación del matraz. Cuando se alcance el punto final hacerlo con gota a gota del titulante. Continúe hasta que aparezca un color azul y persista por mínimo 30 segundos. Registrar el volumen hasta 0.01 ml. Titule con dicromato un blanco que contenga la misma cantidad de solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ . Y restar este volumen al registrado en la primera titulación. Registrar la diferencia como el blanco indicador.

Calcule la normalidad de la solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  como sigue:

$$\text{Normalidad} = \frac{0.05(A - B)}{C}$$

Donde:

- A= mililitros de solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  usada en la primera titulación,
- B= mililitros equivalentes al indicador blanco, y
- C= mililitros de solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  usada en la primera titulación.

3.- Solución estándar de dicromato de potasio (0.05 y 0.10 N). Disolver 2.4518 y 4.9036 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (NBS) respectivamente en agua, transferirlo a un matraz volumétrico de 1 litro, aforar y mezclar.

4.- Solución de permanganato de potasio (25 g/l). Disolver 25 g de  $\text{KMnO}_4$  en 200 ml de agua, diluir a un litro y mezclar.

5.- Solución estándar de permanganato de potasio (0.05 y 0.10 N). Disolver 1.6 y 3.2g de  $\text{KMnO}_4$  respectivamente en un litro de agua. Déjela reposar en la obscuridad por 2 semanas. Filtre a través de un crisol Gooch o de un crisol de vidrio de porosidad fina. Evitar el contacto con plástico u otros materiales orgánicos. Almacenarla en un frasco de vidrio oscuro.

**Estandarización** Seque oxalato de sodio (NBS) a  $105^\circ\text{C}$ . Transfiera 0.15 g de oxalato de sodio a un matraz de 600 ml. Agregarle 250 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5:95) hervido previamente por 10-15 minutos y enfriado a  $27\pm 3^\circ\text{C}$ , agitar hasta que se disuelva el oxalato. Agregar de 39 a 40 ml de  $\text{KMnO}_4$  rápidamente ( $\approx 35$  ml/min) mientras se agita el matraz. Esperar hasta que el color desaparezca (alrededor de 45 s). Calentar de  $55$  a  $60^\circ\text{C}$  y completar la titulación agregando permanganato de potasio poco a poco y luego gota a gota hasta que persista por 30 segundos el color rosa tenue. Llevar blanco de titulación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5:95).



6.- Solución de nitrato de plata (8 g/l). Disolver 8 g de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en agua y diluir a 1 litro.

7.- Solución indicadora del complejo de fenantrolina ferroso (o-fenantrolina) 0.025 M. Disolver 1.485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada en 100 ml de solución de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

7.1.- Solución de sulfato ferroso 0.025 M. Disolver 6.95 g de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en 500 ml de agua y diluir a 1 litro.

#### PROCEDIMIENTO.

1.- Seleccionar y pesar la muestra de acuerdo con lo siguiente:

%Cromo	Peso de muestra en g	Tolerancia en el peso de muestra en mg	Normalidad del del titulante
0.05 a 0.50	3.50	2.0	0.05
0.40 a 1.00	2.00	1.0	0.05
0.80 a 1.60	1.25	0.5	0.05
1.50 a 3.50	0.50	0.3	0.05
3.30 a 8.00	0.25	0.1	0.05
8.00 a 14.00	0.50	0.1	0.10
14.00 a 20.00	0.40	0.1	0.10
20.00 a 30.00	0.20	0.1	0.10

Transferirla a un vaso de 600 ml.

2.- Agregar 80 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) y 5 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Tapar el vaso con un vidrio de reloj y calentar de 85 a 100 °C hasta que la muestra se disuelva. Agregar suficiente  $\text{HNO}_3$  en pequeñas cantidades para oxidar el hierro. Hervir por 2 minutos para evaporar los óxidos de nitrógeno. Si la aleación se disuelve continuar con el paso No. 3 y si no se disuelve continuar con el paso No. 2.1.

2.1.- Si la aleación no se disuelve con los ácidos especificados en el paso No. 2 agregar cantidades de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  o mezcla de los dos, o bien bromo y  $\text{HCl}$  en proporción de 1 a 3 (más unas gotas de  $\text{HF}$ ), suficiente para disolver la muestra. Cuando se termina la disolución, agregar 80 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) y 5 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , evaporar a humos ligeros. Enjuagar la tapa y las paredes del matraz, evaporar otra vez hasta humos durante un minuto. Enfriar, agregar 100 ml de agua y calentar de 85 a 100 °C hasta que se disuelvan las sales. Continuar con el paso No. 3.

3.- Diluir la solución a 150 ml, agregarle pulpa de papel, y filtrar a través de un papel fino de 11 cm en un matraz erlenmeyer de 500 ml. Lavar el residuo 10 a 12 veces con agua tibia y reserve el filtrado.

4.- Transferir el papel y el residuo a un crisol de platino, quemar el papel, y calcinar de 850 a 900 °C durante 15 minutos. Enfriar, agregar suficiente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) para mojar el residuo y enseguida agregarle 3 a 5 ml de  $\text{HF}$ . Evaporar a sequedad y calentar gradualmente hasta que se elimine el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Fundir el residuo con la cantidad mínima de persulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) o con persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). Enfriar el crisol, colocarlo en un vaso de 250 ml y disolver el fundido con 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10). Saque el crisol y enjuaguelo con agua, transfiera la solución a el filtrado reservado en el paso 3, y diluya a 200 ml.

5.- Agregar 5 ml de solución de  $\text{AgNO}_3$  y 20 ml de solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Si se usa vaso, tapar con un vidrio de reloj. Hierva la solución durante 8 a 10 minutos, manteniendo



el volumen a 200 ml adicionando agua caliente. Si el color debido a los iones permanganato no se desarrolla, o se desarrolla pero no persiste, agregar 2 gotas de solución de  $\text{KMnO}_4$  (25g/l), más 5 ml de solución de  $\text{AgNO}_3$  y agregar 20 ml más de solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , y hierva durante 8 a 10 minutos más. Mantenga el volumen de 200 ml agregando agua caliente durante este paso y el siguiente.

6.- Reducir los iones permanganato como sigue: Agregar 5 ml de  $\text{HCl}$  (1:3) y continúe hirviendo por 10 minutos después de que desaparezca el color del permanganato. Si los iones permanganato no han sido reducidos completamente o si se presenta un precipitado de  $\text{MnO}_2$ , agregar 2 ml de  $\text{HCl}$  (1:3) y hierva otra vez por 10 minutos. Repetir la adición de  $\text{HCl}$  y la ebullición hasta que todo el manganeso se presente como iones manganosos sin color. Enfrie a temperatura ambiente y diluya a 200 ml. Si el vanadio esta presente o no se ha confirmado su ausencia, proceda directamente como se indica en el paso 7. Si no hay vanadio y se cumple el criterio que se indica en las interferencias, proceda como se indica en el paso 8.

7.- **Titulación con permanganato de potasio.** Mientras agita el matraz, agregar 1 a 2 gotas de solución indicadora 1,10 fenantrolina y enseguida suficiente solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  para provocar un cambio en el color de verde claro a rosa. Agregar de 1 a 2 ml más y registre el volumen de la bureta al 0.01 ml. Usando una pipeta de 25 ml titule por retroceso el exceso de iones ferrosos con solución estándar de  $\text{KMnO}_4$  0.05 N. Alcanzar el punto final agregando la solución de permanganato gota a gota. Continuando la titulación hasta que el color rosa cambie a verde claro y éste persista por 60 segundos. Registrar el volumen gastado al 0.01 ml.

8.- **Titulación con dicromato de potasio y obteniendo el punto final usando sulfonato de difenilamina.** Con agitación del matraz, agregar solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  desde una bureta de 25 ml hasta que desaparezca el color amarillo. Enseguida agregar 1 a 2 ml en exceso y registre el volumen al 0.01 ml. Agregar 2 gotas de solución indicadora de sulfonato de difenilamina. Usando otra bureta de 25 ml titule por retroceso el exceso de iones ferrosos con solución estándar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.05 N. Agregar gota a gota la solución de dicromato de potasio hasta alcanzar el punto final. Continúe la titulación hasta que aparezca un color azul y persista por mínimo 30 segundos. Registre el volumen al 0.01 ml.

#### CALCULOS

Sí se usó  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , calcular el porcentaje de cromo como sigue:

$$\%Cr = \frac{(AB - CD) \times 1.733}{E}$$

En donde:

- A = ml de solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ,
- B = normalidad de la solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ,
- C = ml usados de solución de  $\text{KMnO}_4$ , o de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- D = normalidad de la solución de  $\text{KMnO}_4$ , o de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- E = gramos de muestra.



PRECISION Y EXACTITUD: 9 laboratorios probaron este método y obtuvieron los siguientes resultados:

Material	%Cr encontrado	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Fundición de hierro (NBS 3b, 0.052 Cr)	0.044	0.008	0.024
Acero al carbono (NBS 155, 0.485 Cr)	0.481	0.015	0.053
Acero baja aleación (NBS 30f, 0.95 Cr)	0.95	0.024	0.050
Nitralloy G (NBS 106 b, 1.18 Cr)	1.18	0.16	0.48
Acero inoxidable (NBS 133a, 12.89 Cr)	12.87	0.26	0.28
Acero alta aleación (NBS 436, 21.61 Cr)	21.62	0.18	0.58
A286 (NBS 348, 14.54 Cr)	14.55	0.15	0.31



## DETERMINACION DE NIQUEL POR EL METODO GRAVIMETRICO DE DIMETILGLOXIMA. (47)

Este método cubre la determinación de níquel en concentraciones de 0.1 a 5.00%.

### RESUMEN DEL METODO

El dimetilgloximato de níquel es precipitado por adición de solución alcohólica de dimetilgloxima a una solución de la muestra que contiene citrato de amonio. Se hace una segunda precipitación para purificar el precipitado y después se seca y se pesa.

### INTERFERENCIAS

El cobalto, el cobre y el manganeso presentes en estado divalente consumen dimetilgloxima.

### APARATOS

- 1.- Crisoles de vidrio de porosidad media de 30 ml.
- 2.- Medidor de pH.

### REACTIVOS

**Solución de citrato de amonio (200 g/l).** Disolver 200 g de citrato ácido de amonio  $[(NH_4)_2HC_6H_5O_7]$  en 600 ml de agua. Filtrar y diluir a 1 litro.

**Solución de dimetilgloxima en alcohol (10 g/l).** Disolver 10 g de dimetilgloxima en etanol o metanol y diluya a 1 litro con alcohol. Filtre antes de usarse. Esta solución se guarda casi indefinidamente.

### PROCEDIMIENTO

- 1.- Seleccione y pese la muestra de acuerdo con lo siguiente:

% de Níquel	peso de muestra (g)	tolerancia en el pe- so de la muestra (mg)
0.1 a 1.0	3.00	1.0
1.0 a 5.0	1.00	0.5

- 2.- Transferir la muestra a un vaso de 600 ml. Agregarle 60 ml de HCl (1:1) y 10 ml de  $HNO_3$ . Calentar hasta disolver la muestra y evaporar los óxidos de nitrógeno. Enfriar la solución y agregarle 30 ml de  $HClO_4$ . Calentar hasta humos fuertes de  $HClO_4$  y continúe evaporando por 5 minutos.

- 3.- Enfrie, diluya a 100 ml, y filtre a través de un papel grueso en un vaso de 600 ml. Transfiera la materia insoluble a el papel con HCl (5:95) caliente. Lavar el vaso y el papel alternando con HCl (5:95) y agua caliente hasta que las sales de hierro sean eliminadas. Finalmente lavar el papel 3 veces con porciones de 5 ml de agua caliente. Descarte el residuo.

- 4.- Agregar a el filtrado 100 ml de agua y 20 ml de solución de citrato de amonio. Usando un medidor de pH, ajuste el pH con  $NH_4OH$  a un pH mínimo de 7.5. Acidifique la solución con HCl a un pH de  $6.3 \pm 0.1$ .

- 5.- Agregar 10 ml de solución de dimetilgloxima más 0.4 ml adicionales por cada miligramo de cobalto, cobre, manganeso y níquel presente.

- 6.- Usando un medidor de pH, ajuste el pH a  $7.4 \pm 0.1$ . Quite los electrodos y enjuaguelos con agua. Calentar de 50 a 70 °C por 30 minutos. Deje reposar mínimo 4



horas de 20 a 25 °C.

7.- Filtrar usando un papel grueso de 12.5 cm. Lavar 5 a 7 veces con agua fría. Transfiera el papel y el precipitado a el vaso original. Limpie algún precipitado adherido en el embudo con un pedacito de papel filtro húmedo y colóquelo en el vaso original.

8.- Agregar 30 ml de HNO<sub>3</sub> y 15 ml de HClO<sub>4</sub>, evapore a humos fuertes de HClO<sub>4</sub> y continúe evaporando durante 5 minutos.

9.- Enfríe, agregar 50 ml de agua, y filtre a través de un papel grueso de 11 cm si es necesario. Lavar el papel 5 veces con HCl (5:95) y 3 veces con agua. Descarte el residuo.

10.- Agregar 10 ml de solución de citrato de amonio y 10 ml de HCl. Usando un peachímetro ajustar el pH a 7.5 mínimo con NH<sub>4</sub>OH. Retirar los electrodos y entonces enjuague con agua, y reúna los enjuagues en el vaso.

11.- Agregar 2 ml de HCl y diluya a 200 ml con agua. Mientras agita, agregar 10 ml de solución de dimetilglioxima más 0.4 ml adicionales por cada mg de níquel presente.

12.- Usando un peachímetro, ajuste el pH a 7.4±0.1 con NH<sub>4</sub>OH. Quite y enjuague los electrodos con agua. Caliente de 50 a 70 °C por 30 minutos, y deje reposar por 4 horas mínimo de 20 a 25 °C.

13.- Filtre al vacío, usando un crisol de vidrio poroso pesado previamente (secado a 150°C y enfriado en desecador). Lavar el vaso y el precipitado 6 veces con agua fría.

14.- Secar a 150 °C por 3 horas mínimo para obtener un peso constante. Enfríe en desecador, y pese.

#### CALCULOS

Calcular el porcentaje de de níquel como sigue:

$$\% Ni = \frac{(A - B) (0.2032) (100)}{C}$$

En donde:

- A = Peso del crisol y del precipitado en g,
- B = peso del crisol en g y
- C = gramos de muestra.

EXACTITUD Y PRECISION: En probar este método participaron 8 laboratorios y obtuvieron los resultados siguientes:

Material	%Ni encontrado	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Fundición de hierro (NBS 7g, 0.121 Ni)	0.115	0.006	0.006
Acero al carbono (NBS 20f, 0.243 Ni)	0.233	0.017	0.018
Acero baja aleación (NBS 32e, 1.19 Ni)	1.18	0.03	0.04
Acero Ni-Mo, 4 Ni, 0.3 Mo (NBS 33d, 3.58% Ni)	3.57	0.11	0.07



## DETERMINACION DE MOLIBDENO POR EL METODO FOTOMETRICO. (47)

Se usa en la determinación desde 0.01 a 1.50% de molibdeno.

### RESUMEN DEL METODO

La solución de ensayo se trata con tiocianato de sodio para desarrollar los complejos de tiocianato de molibdeno y hierro. el molibdeno y el hierro son reducidos con cloruro estanoso, y el complejo de molibdeno es extraído con acetato de butilo. Se hacen medidas fotométricas aproximadamente a 475 nm.

Se recomienda usar un rango de concentración de 0.0003 a 0.003 mg de molibdeno por mililitro de solución usando una celda de 1 cm.

### ESTABILIDAD DE COLOR:

El color es estable mínimo 2 horas, sin embargo, las lecturas fotométricas se deberán tomar rápidamente debido a la naturaleza del solvente.

### REACTIVOS:

#### Acetato de butilo

**Solución para disolver.** Con agitación agregue 300 ml de  $H_3PO_4$  y 300 ml de  $HNO_3$  a 1400 ml de  $HClO_4$ .

**Hierro**, de pureza mínima 99.8 %, molibdeno máximo 0.001%.

**Solución de hierro A (1 ml=70 mg Fe).** Disolver 25 g de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  en 75 ml de agua caliente. Enfrie y agregar 10 ml de ácido sulfúrico. Enfrie, y diluya a 100 ml.

**Solución de hierro B (1 ml=0.84 mg Fe).** Agregar 12 ml de solución de hierro A a 175 ml de  $H_2SO_4$  (1:1) y diluya a 1 litro.

**Solución estándar de molibdeno A (1 ml=0.2 mg Mo).** Disolver 0.500 g de  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  en agua que contenga 5 ml de ácido sulfúrico, transferirlo a un matraz volumétrico de 1 litro, diluir a volumen y mezclar.

**Solución estándar de molibdeno B (1 ml=0.1 mg de Mo).** Usando pipeta, transfiera 50 ml de la solución de molibdeno A a un matraz volumétrico de 100 ml, diluir a volumen y mezclar.

**Solución estándar de molibdeno C (1 ml=0.01 mg de Mo).** Transfiera con pipeta 5 ml de solución de molibdeno A a un matraz volumétrico de 100 ml, diluya a volumen y mezcle.

**Solución de tiocianato de sodio (100 g/l).** Disolver 100 g de  $NaSCN$  en 500 ml de agua, filtrar y diluir a 1 litro. Almacenar en una botella oscura.

**Solución de cloruro estanoso (350 g/l).** Transferir 350 g de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  y 200 g de ácido tartárico a un vaso de 1 litro, agregar 400 ml de  $HCl$  (1:1), calentar a 60-70°C hasta que la disolución sea completa. Enfriar, y diluir a 1 litro. Agregar pedacitos de estaño metálico y almacenar en una botella tapada.



PREPARACION DE CURVAS DE CALIBRACION

TABLA 5.1  
VARIACIONES QUE EXISTEN PARA LA PREPARACION DE LAS DIFERENTES CURVAS DE CALIBRACION

Rango de concentración de la curva en % de Mo	0.01 a 0.05	0.05 a 0.5	0.5 a 1.5
ml de solución de Mo	2,5,10,15 ml de solución C	2,5,10,15 ml de solución B	5,10,15,20,25 ml de solución A
Diluir a	200 ml	500 ml	500 ml
Alícuotas para desarrollo de color	100 ml	50 ml	25 ml + 25 ml de solución B de Fe
Cantidad de acetato de butilo	25 ml	50 ml	100 ml

1.- Transferir 0.3 g de hierro a 4 ó 5 matraces Erlenmeyer de 300 ml según sea necesario en la tabla 5.1. Con pipetas volumétricas transferir las alícuotas de solución de molibdeno que se indican en la tabla según en el rango en que se trabaje. Agregarles 30 ml de solución para disolver (mezcla de ácidos) y calentar hasta disolución completa.

1.2.- Incrementar la temperatura y evaporar a humos de  $\text{HClO}_4$ . Enfriar, agregar 50 ml de agua y 70 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Calentar a ebullición y enfriar en un baño de agua.

1.3.- Transferir a un matraz volumétrico del volumen que se indica en la tabla 5.1 según sea el rango en que se maneje la curva, diluir y mezclar. Proceder con el desarrollo del color como se indica en el paso 3.

2.- Solución blanco. Transferir 0.3 g de hierro a un Matraz Erlenmeyer de 300 ml. Agregar 30 ml de solución para disolver y calentar hasta disolución completa. Proceder como se indica en 1.2, 1.3 y desarrollo del color como en el paso 3.

3.- Desarrollo del color. Usando pipetas, transferir las alícuotas que se indican en la tabla 5.1 para desarrollo de color a un embudo de separación de 250 ml. Adicionar en orden, mezclando por 15 segundos después de cada adición 15 ml de  $\text{NaSCN}$ , 15 ml de solución de cloruro estanoso y la cantidad de acetato de butilo indicada en la tabla 5.1. Tapar y agitar vigorosamente durante 2 minutos. Dejar a que las fases se separen, quitar la tapa, descartar la fase acuosa. Agregar al embudo 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:6) 5 ml de solución de  $\text{NaSCN}$  y 5 ml de solución de  $\text{SnCl}_2$ . Tapar y agitar otra vez por 2 min. Dejar que las fases se separen y descartar la fase acuosa. Hacer pasar a través de un papel filtro seco suficiente capa de acetato de butilo para llenar una celda de absorción.

4.- SOLUCION DE REFERENCIA. Acetato de butilo.

5.- FOTOMETRIA.

5.1.- Usar una celda de 1 cm de paso óptico a una longitud de onda aproximadamente a 475 nm. Tomar las lecturas fotométricas en cada solución de calibración.

5.2.- Curva de calibración. Graficar las lecturas fotométricas netas de las soluciones de calibración contra miligramos de molibdeno por volumen de acetato de butilo.



## PROCEDIMIENTO

### 1.- Solución de prueba.

1.1.- Transferir 0.3 g de muestra, pesada al 1 mg, a un matraz Erlenmeyer de 300 ml. Agregarle 30 ml de solución disolvente (mezcla ácida), y calentar hasta disolución completa (nota 5).

**NOTA 5.-** Para los altamente aleados como son los inoxidables se debe agregar a la misma cantidad de muestra HCl o HNO<sub>3</sub> o mezcla de los dos o agregar varias gotas de HF y calentar hasta disolución completa y enseguida agregar los 30 ml de solución disolvente.

1.2.- Incrementar la temperatura y calentar hasta vapores de HClO<sub>4</sub>. Continuar evaporando hasta que el cromo si está presente, sea oxidado y que los humos de HClO<sub>4</sub> esten solamente presentes en el cuello del matraz. Agregue con cuidado de 1.0 a 1.5 ml de HCl, por las paredes del matraz. Si hay evidencia de volatilización de cloruro crómico (vapor rojo-amarillento), hacer repetidas adiciones de HCl, seguidas de evaporación, hasta que la mayoría del cromo haya sido volatilizado. Continúe evaporando la solución hasta que el volumen sea reducido alrededor de 15 ml. Enfríe, agregue 50 ml de agua y 70 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), caliente a ebullición, y enfríe en baño de agua.

1.3.- Transfiera a un matraz volumétrico que proporcione la dilución adecuada de acuerdo con el contenido de molibdeno que se estime, diluya y mezcle.

% de Molibdeno	Dilución, ml	volumen de la alícuota ml
0.01 a 0.05	200	100
0.05 a 0.55	500	50
0.40 a 1.50	500	25

Proceda con el paso 3 de desarrollo del color.

2.- Solución blanco de reactivos. Transfiera 0.3 g de hierro a un matraz Erlenmeyer de 300 ml. Agregar 30 ml de solución disolvente y caliente hasta disolución completa. Proceda como se indica en los todos los pasos usando las mismas cantidades de reactivos que en la muestra.

3.- Desarrollo del color. Usando pipeta, transfiera la alícuota adecuada a un embudo de separación de 250 ml que contenga la cantidad apropiada de solución de hierro B para la alícuota específica. Agregar en orden, mezclando durante 15 segundos después de cada adición, 15 ml de solución de NaSCN, 15 ml de solución de SnCl<sub>2</sub>, y mida con pipeta la cantidad de acetato de butilo especificado según la alícuota tomada. Tape el embudo de separación y agite vigorosamente durante 2 minutos. Permita que las fases se separen, descarte la fase acuosa. Adicionar al embudo de separación 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:6), 5 ml de solución de NaSCN y 5 ml de solución de SnCl<sub>2</sub>. Coloque otra vez el tapón de embudo y agite vigorosamente por 2 minutos. Permita que las fases se separen y descarte la fase acuosa. Haga pasar la solución de interés (fase orgánica) a través de un embudo con un papel filtro seco para con ella llenar la celda de absorción.

4.- Solución de referencia. Acetato de butilo.

5.- Fotometría. Hacerla al igual que en las curvas de calibración.



CALCULOS

Convertir las lecturas fotométrica de la solución de prueba a miligramos de molibdeno en la solución final por medio de la curva de calibración apropiada. Calcular el porcentaje de molibdeno como sigue:

$$\% Mo = \frac{A}{B(10)}$$

En donde:

A= mg de molibdeno encontrados en 25, 50 ó 100 ml, de acetato de butilo, y  
 B= g de muestra representada en 25, 50 ó 100 ml de acetato de butilo.

ml de solución de hierro B	ml de acetato de butilo	peso de muestra en la solución final de acetato de butilo en g
ninguno	25	0.15
ninguno	50	0.03
25	100	0.015

EXACTITUD Y PRECISION: Cooperaron 9 laboratorios para probar este método y los datos obtenidos se resumen a continuación y la exactitud se infiere comparando los valores encontrados con los reportados en los certificados de los estándares.

Material	% Mo encontrado	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Acero Cr-W (NBS 155, 0.039 Mo)	0.037	0.002	0.006
Acero al carbono (NBS 14e, 0.013 Mo)	0.012	0.001	0.005
Acero bajo carbono (NBS 364, 0.49 Mo)	0.51	0.02	0.06
Acero bajo carbono (NBS 36b, 0.996 Mo)	1.03	0.04	0.07
Acero inoxidable 18Cr-15Ni 2Ti (NBS 348, 1.30 Mo)	1.34	0.032	0.092
Acero herramienta T-15 (0.45 Mo)	0.442	0.027	0.055
Acero herramienta H-12 (1.5 Mo)	1.47	0.053	0.058
Acero inoxidable 13Cr (NBS 73c, 0.091 Mo)	0.089	0.010	0.010
Acero inoxidable 18Cr-10Ni (NBS 101e, 0.426 Mo)	0.432	0.010	0.017



## DETERMINACION DE TUNGSTENO POR EL METODO DE DIGESTION ACIDA CON CINCONINA. (51)

Este método se puede usar en la determinación de tungsteno en concentraciones de 0.50 a 21 %.

### REACTIVOS:

**Solución para lavar de cloruro de amonio.**- Disolver 20 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en un litro de agua y agregar 1 ó 2 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Solución de cinconina (125 g/l).** Disolver 125 g de cinconina en  $\text{HCl}$  (1:1), diluir a 1 litro y filtrar.

**Solución para lavar de cinconina.** Diluya 30 ml de la solución de cinconina (125 g/l) a un litro de agua.

**Solución estándar de Molibdeno (1 ml = 0.0002 g Mo).** Transferir 0.2 g de molibdeno metálico (pureza mínima 99.8 %) a un matraz de 150 ml y agregar 10 ml de  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$  gota a gota. Enfriar y transferir a un matraz volumétrico de 1 l, diluya y mezcle. No requiere estandarizar.

### PROCEDIMIENTO PARA ACEROS AL TUNGSTENO

1.- Transferir 2 g de muestra (usar 5 g de muestra para aceros que contienen menos del 5 % de tungsteno) a un vaso de 400 ml (sin rayaduras porque el ácido tungstico tiene la tendencia a adherirse fuertemente al vaso) taparlo con un vidrio de reloj, y agregue 50 ml de  $\text{HCl}$ . Caliente suavemente. Cuando se haya disuelto completamente, cese el calentamiento y restregue con un gendarme para despegar carburos y tungsteno. Gradualmente agregar 10 ml de  $\text{HNO}_3$  (1:1). Digerir a  $100^\circ\text{C}$ , con agitación ocasional, hasta que el ácido tungstico sea amarillo brillante y libre de partículas negras. Diluir a 150 ml y agregar 5 ml de solución de cinconina y pequeñas cantidades de pulpa de papel. Digerir de  $90$  a  $95^\circ\text{C}$  durante 30 minutos o más, agitando la solución ocasionalmente (nota 6). Los aceros con alto molibdeno, dejar reposar durante 36 horas para obtener una precipitación completa del tungsteno. Decantar la solución clara a través de un papel sin cenizas que contenga un poco de pulpa de papel sin cenizas. Lavar por decantación con dos o tres porciones de 30 a 40 ml de solución para lavar de cinconina caliente, transferir el residuo al papel (nota 7) y lavar completamente con solución para lavar de cinconina caliente.

2.- Transferir el papel y el residuo a un crisol de platino pesado y calcine a baja temperatura hasta eliminar todo el carbono. Agregar 1 a 2 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) y de 1 a 3 ml de  $\text{HF}$ . Evaporar a sequedad, calcine de  $750$  a  $850^\circ\text{C}$ , enfriar, y pesar como  $\text{WO}_3$  impuro.

3.- Agregar 4 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y calentar gradualmente hasta fusión completa. Enfriar, disolver el fundido en 100 ml de agua y filtrar. Lavar completamente el crisol y el residuo, y reservar el filtrado. Transferir el residuo a un crisol, calcinar, fundirlo con 1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , enfriar y disolver el fundido en 25 ml de agua. Filtrar y lavar bien el crisol, el papel y el residuo con agua caliente. Combine el filtrado con el filtrado reservado. Otra vez transfiera el residuo al crisol y calcine. Enfriar, pesar, corregir para el residuo obtenido de 5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (nota 8) y reste el peso corregido a el peso del  $\text{WO}_3$  impuro.

4.- Si los filtrados combinados presenta un color amarillo, evaporar a 100 ml y determinar el cromo colorimétricamente (en dos partes al igual que en la determinación de cromo en los aceros al carbono). Calcular el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y dedúzcalo del peso de  $\text{WO}_3$  impuro. Divida la solución en tres partes iguales. En alícuota determine el óxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , por el método colorimétrico. En la segunda alícuota determine pentóxido de vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , por el método colorimétrico (nota 9) agregar una cantidad suficiente de cromato para la comparación de la solución como fue establecido en la prueba



colorimétrica. En la tercera alícuota separe el estaño, el tantalio, el columbio, y eliminar la acidez, agregando  $\text{NH}_4\text{OH}$  en exceso moderado, y hierva hasta que el olor del amonio sea apenas perceptible. Filtre, lave completamente con solución lavadora de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  caliente, calcine y pese. Adicione los pesos de los óxidos encontrado en las tres alícuotas, multiplique por 3 y reste del peso del " $\text{WO}_3$  impuro".

#### PROCEDIMIENTO PARA ACEROS AL CARBONO Y OTROS ACEROS CON CONTENIDO DE TUNGSTENO MENORES A 0.2 %

1.- Tranfiera 5 g de muestra a un Matraz Erlenmeyer de 600 ml y agregar 75 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:6) y caliente hasta que la acción cese. Cuidadosamente agregar  $\text{HNO}_3$  (1:1) suficiente para disolver carburos y óxidos de hierro. agregar alrededor de 5 mg de molibdeno (convenientemente, 25 ml de solución de molibdeno (1 ml=0.0002 g Mo)). Diluya a 150 ml, enfríe a 5 °C y precipite con alfa- benzoinoxima. Determine el tungsteno enseguida en la mezcla de óxidos por precipitación con cinconina.

**NOTA 6.-** El tungsteno en pequeñas cantidades en presencia de hierro en cantidades considerables se separa lentamente. Debido a esto, cuando se tiene tungsteno en cantidades menores del 2 %, dejar la solución reposar por 18 a 24 horas.

**NOTA 7.-** Disolver algún  $\text{WO}_3$  que se adhiera al vaso por la adición de unas cuantas gotas de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Evaporar a sequedad y entonces agregar de 2 a 3 ml de  $\text{HCl}$  (1:9) y 0.5 ml de solución de cinconina. Calentar a ebullición, digerir unos pocos minutos, y vaciar en un filtro.

**NOTA 8.-** El residuo obtenido del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usualmente excede de 1 mg. En análisis de muestras de 2 g de un acero herramienta alta velocidad (con 18.23 % W, 3.51% Cr y 0.97 % V), la corrección de las impurezas en el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  promediado al 1 mg y las impurezas en el " $\text{WO}_3$  impuro" promediado a 5.8 mg (representa 0.23 % del tungsteno). Los pesos de los óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  que fue obtenido del rango de 1.4 a 4.4 mg, 0.4 a 0.5 mg y 1.4 a 2.7 mg respectivamente.

**NOTA 9.** Si el tungsteno esta presente, la solución debe ser filtrada, el ácido túngstico lavado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:99) y su contenido de vanadio determinarlo colorimétricamente y sumarlo a el encontrado por titulación. La prueba colorimétrica se deberá hacer como sigue: Disolver el ácido túngstico en una solución de  $\text{NaOH}$ , o fundir el óxido impuro calcinado con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y disolver el fundido con agua. Filtrar si no es clara la solución, y diluir de 75 a 100 ml. Agregar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) hasta ácido, entonces agregar 5 ml en exceso y deje reposar de 1 a 2 horas. Compare la solución de ácido vanado-túngstico con el estándar preparado por medio de agregar desde una bureta una solución estándar de ácido vanado-túngstico a agua hasta que la intensidad del color en la solución sea la misma cuando las soluciones son de igual volumen. La solución estándar de ácido vanado-túngstico será preparado como sigue: Disolver 2.5 g de tungstanato de sodio y no más de vanadato de sodio para dar exactamente 0.05 g de vanadio en 100 ml de agua. Diluir a 200 ml, agregar 25 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) y diluya a exactamente 500 ml. No se deben usar sales de amonio ya que dan origen a soluciones turbias. Si solamente se tiene disponible vanadato de amonio, disolverlo en agua, y evaporar todo el amonio por medio de ebullición con una ligero exceso de  $\text{NaOH}$  y acidifique con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . El vanadio se conserva por el tungsteno aproximado 0.01 mg de vanadio por 0.01 g de tungsteno y en análisis de rutina se hace la corrección por medio de cálculo, que es, 0.018 % de Vanadio es agregado para un 18 % de tungsteno en aceros.



## CALCULOS

Calcular el porcentaje de tungsteno como sigue:

$$\% W = \frac{(A) (0.793) (100)}{B}$$

En donde:

A= gramos de  $WO_3$ , corregido como se describió en el paso 3 y 4, y

B= gramos de muestra usada.



## DETERMINACION DE ALUMINIO TOTAL POR EL METODO GRAVIMETRICO DE 8-QUINOLINOL. (47)

Este método se puede usar para la determinación de aluminio total en concentraciones de 0.20 a 1.5 % excepto en aceros al silicio para uso eléctrico.

### RESUMEN DEL METODO

Después de la disolución, se separa el aluminio insoluble en ácido, se funde, y se recombina. Los elementos interferentes son eliminados con cátodo de mercurio, cupferrón y separación con hidróxido de sodio. El quinolinato de aluminio es precipitado y pesado.

### INTERFERENCIAS

Este método no es aplicable para aceros al silicio para uso eléctrico.

### APARATOS

- 1.- Crisol de vidrio poroso, de porosidad media, de forma alargada, de 30 ml.
- 2.- Cristalería, para prevenir contaminación de la muestra, toda la cristalería debe limpiarse antes de usarse con HCl (1:1) caliente.
- 3.- Generador de HCl gaseoso (fig 5.1).- Se constituye de un matraz con tapón y de un tubo de vidrio.
- 4.- Un cátodo de mercurio. (fig. 5.2).
- 5.- Un medidor de pH.

### REACTIVOS

- 1.- Solución de persulfato de amonio (100 g/l). Disolver 10 g de persulfato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  en agua y diluir a 100 ml. No usar la solución que haya sido almacenado más de 8 horas.
- 2.- Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ )
- 3.- Solución de cupferrón (60 g/l). Disolver 6 g de cupferrón en 80 ml de agua fría, diluir a 100 ml y filtrar. Preparar la necesaria en el momento de usarse.
- 4.- Solución de 8-quinolinol (25 g/l). Disolver 25 g de 8-quinolinol en 50 ml de ácido acético, diluir a 300 ml con agua caliente, filtrar a través de papel filtro medio, diluir a 1 litro. Almacenar en un frasco ámbar fuera de los rayos del sol. No usar la solución que haya sido almacenada por más de 1 mes.
- 5.- Bisulfato de sodio. Fundir una mezcla de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  y  $\text{NaHSO}_4$ .
- 6.- Solución de hidróxido de sodio (200 g/l). Disolver 100 g de NaOH en un vaso de plástico, y diluir a 500 ml. Almacenar en frasco de polietileno.
- 7.- Solución de ácido tartárico (200 g/l). Disolver 200 g de ácido tartárico en 500 ml de agua, filtrar en papel filtro medio y diluir a 1 litro.



## PROCEDIMIENTO

- 1.- Transferir 1.000 g de muestra, pesada al 0.1 mg, a un vaso de 600 ml.
- 2.- Llevar un blanco de reactivos durante todo el procedimiento, usando las mismas cantidades de todos los reactivos pero sin la muestra.
- 3.- Agregar 30 ml de HCl y 10 ml HNO<sub>3</sub> y digiera a baja temperatura hasta disolución completa. Agregar 30 ml de HClO<sub>4</sub>, calentar hasta humos y continuar evaporando hasta que el cromo, si esta presente se oxide. Si éste está presente colocar el generador de gas que contenga el HCl hirviendo (usar una solución nueva de HCl para cada muestra) de modo que el tubo se extienda hacia el interior del vaso y el gas de HCl sea liberado de 20 a 30 mm arriba de la superficie de los vapores de HClO<sub>4</sub>. Continuar la ebullición del HCl y evaporar la solución muestra hasta que no haya evidencia de cloruro crómico en los humos (humo color amarillo). Quitar el generador y continuar evaporando la solución hasta que el volumen se reduzca a 10 ml. Alternativamente volatilizar el cromo agregando de 1.0 a 1.5 ml de HCl con cuidado por las paredes del vaso seguido de evaporación (ésto se hace para verificar la evaporación completa del cromo, que se alcanza cuando ya no salen vapores amarillos). Quitar el vaso de la parrilla y dejar enfriar. Agregar 25 ml de agua para disolver las sales. Si el fierro se hidroliza, lo cual indica que la muestra fue evaporada excesivamente, agregar 1 a 2 ml de HCl y 5 ml de HClO<sub>4</sub> y otra vez ponerla a evaporar. Diluir a 75 ml con agua y hervir para eliminar el cloruro.
- 4.- Filtrar en un papel filtro medio de 11 cm de diámetro en un vaso de 400 ml. Limpiar y secar el interior del vaso con la mitad de una hoja de papel filtro. Agregar este papel a el embudo. Lavar el vaso original, el papel y los residuos dos o tres veces con HClO<sub>4</sub> (2:98) caliente y enseguida 3 ó 4 veces con agua caliente para asegurarse de remover el HClO<sub>4</sub>. Reserve el filtrado.
- 5.- Transfiera el papel a un crisol de platino, secar el papel, y enseguida calentar alrededor de 600 °C hasta que el carbono haya sido removido. Finalmente calcine a 1100 °C, enfriar, y agregar una cuantas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) y de 4 a 5 ml de HF. Evaporar a sequedad y aumentar gradualmente la temperatura hasta que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sea eliminado. Enfria, agregar 2 a 3 g de bisulfato de sodio fundido, y calienta hasta obtener un fundido claro. Enfriar el crisol, transferirlo a un vaso de 250 ml y agregarle 50 ml de agua y digiera hasta que el fundido se disuelva. Retirar el crisol y enjuagarlo con agua.
- 6.- Si la solución es clara agregarla al filtrado reservado en el paso 4. Si la solución es turbia, filtrar en papel filtro fino de 11 cm de diámetro que contenga pulpa de papel, recibir el filtrado en el vaso con el filtrado reservado en el paso 4. Lavar el vaso 3 a 4 veces con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:97) caliente. Descartar el papel y el residuo.
- 7.- Evaporar hasta aproximadamente 100 ml y enfriar. Transferir la solución a la celda del cátodo de mercurio. Diluir de 150 a 200 ml y electrolice a 15 amperes (nota 10) hasta que el hierro haya sido eliminado (nota 11). Sin interrumpir la corriente, transferir la solución de la celda a un vaso de 400 ml. Enjuagar bien la celda y los electrodos varias veces con agua y agregar los enjuagues a la solución.
- 8.- Filtrar la solución en papel filtro medio de 12.5 cm de diámetro que contenga pulpa de papel (para eliminar algún cloruro mercurioso que pueda haberse formado y mercurio metálico que se haya transferido de la celda) recibir el filtrado en un vaso de 600 ml y lavar 3 a 4 veces con agua caliente. Para filtrar agregar 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) y 10 ml de solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Calentar a ebullición y evaporar hasta aproximadamente 75 ml. Enfriar en baño de hielo a menos de 10 °C.
- 9.- Tranferir la solución a embudo cónico de separación de 250 ml y de una vez agregar 15 ml de solución de cupferrón. Reservar el vaso. Agitar durante 30 segundos y permitir que se asiente el precipitado. Agregar 20 ml de CHCl<sub>3</sub> y agitar por 1 minuto. Dejar que las capas se separen. Drenar y descartar la capa de CHCl<sub>3</sub>. Repetir la extracción (con



PRECISION Y EXACTITUD: 9 laboratorios cooperaron para probar este método y enseguida se presenta el resumen de los resultados:

Material	%Al encontrado	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Acero inoxidable 26Ni-15Cr (NBS 348, 0.23 Al)	0.232	0.036	0.041
Acero inoxidable 15Cr-7Ni-2Mo-1Al (NBS 344, 1.16 Al)	1.16	0.06	0.10
Aleación base níquel 57Ni-14Cr (NBS 349, 1.23 Al)	1.21	0.02	0.08
Acero tipo Nitralloy	1.44	0.07	0.16



## DETERMINACION DE VANADIO POR EL METODO DE ABSORCION ATOMICA. (47)

Este método se usa para determinación de vanadio en concentraciones desde 0.006 a 0.15%.

### RESUMEN DEL METODO:

La muestra se disuelve con ácidos clorhídrico, nítrico y perclórico. Se le agrega una solución de aluminio como un buffer espectroquímico. Se hace la determinación en una flama de acetileno-óxido nítrico en el espectrofotómetro de absorción atómica, a una longitud de onda de 318.4 nm, usando la lámpara de cátodo hueco de vanadio.

### INTERFERENCIAS

El hierro actúa como un depresor. Esta interferencia se corrige por la adición de cloruro de aluminio. El titanio y el tungsteno interfieren cuando se presentan en concentraciones mayores que 0.5 y 1.0 %, respectivamente.

### APARATOS

- 1.- Espectrofotómetro de absorción atómica.

### REACTIVOS

**Solución de cloruro de aluminio (1 ml = 20 mg de Al).** Disolver 90 g de cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 300 ml de agua, agregarle 10 ml de HCl y diluir a 500 ml.

**Solución estándar de vanadio (1 ml = 0.2 mg V).** Disolver 0.200 g de vanadio (pureza 99.9% mínimo) en 20 ml de agua regia (3 volúmenes de HCl por un volumen de  $\text{HNO}_3$ ). Evaporar casi a sequedad y agregue 10 ml de HCl. Enfrie, transfiera a un matraz volumétrico de 1 litro, diluya a volumen y mezcle.

### PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION

- 1.- Soluciones de calibración. A cada uno de 5 matraces Erlenmeyer de 250 ml, agregue 10 ml de  $\text{HClO}_4$ . Usando una microbureta transfiera 0.0, 1.0, 2.0, 4.5 y 8 ml de la solución estándar de vanadio a cada matraz respectivamente. Cubra con un vidrio de reloj, caliente, y evapore a humos. Continúe el calentamiento casi hasta sequedad. Enfrie, disuelva las sales con 10 ml de HCl y 20 ml de agua. Filtre y reciba el filtrado en un matraz aforado de 100 ml, lave bien el papel con HCl (2:100) caliente. Enfrie, agregue 10 ml de solución de  $\text{AlCl}_3$ , diluya a volumen y mezcle.

### FOTOMETRIA

- 1.- Con la lámpara de cátodo hueco colocada, energizada y estabilizada, ajuste la longitud de onda a un máximo de energía de la línea de 318.4 nm.

- 2.- Permitir que la flama se estabilice, y ajuste el instrumento a cero con agua. Aspire la solución de mayor concentración de vanadio y ajuste el quemador, las presiones y proporción de flujos de los gases hasta obtener máxima respuesta. Cuando se cambia alguno de estos parámetros se debe recalibrar.

- 3.- Aspire otra vez la solución de vanadio de mayor concentración y observe que la lectura sea repetible.



4.- Use agua como referencia, e inicie a leer la absorbancia con la solución a la cual no se le agregó vanadio y enseguida cada una de las soluciones de calibración en concentración ascendente y registre la absorbancia.

5.- Curva de calibración. Grafique sobre papel milimétrico absorbancia contra miligramos de vanadio por mililitro.

#### PROCEDIMIENTO

1.- Transfiera 1.0 g de muestra, pesada al 1 mg, a un matraz Erlenmeyer de 250 ml.

2.- Agregue 20 ml de HCl, 4 ml de HNO<sub>3</sub>, y cúbralo con un vidrio de reloj. Caliente hasta disolución completa. Agregue 10 ml de HClO<sub>4</sub> y evapore a humos. Continúe el calentamiento casi hasta sequedad. Enfrie y disuelva las sales con 10 ml de HCl y 20 ml de agua. Filtrar en papel filtro de poro medio recibiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 100 ml, y lave bien con HCl (2:100) caliente. Enfrie, adicione 10 ml de solución de AlCl<sub>3</sub>, diluya a volumen y mezcle.

3.- Prepare el blanco llevando todo igual que el paso 2 únicamente omitiendo la muestra.

4.- Fotometría. Use agua como referencia, aspire y registre cada una de las soluciones blanco, de calibración y muestra.

#### CALCULOS

Convierta la absorbancia de la dilución final de la muestra y del blanco a miligramos de vanadio por mililitro por medio de la curva de calibración. Calcule el porcentaje de vanadio como sigue:

$$\% V = \frac{(A - B) (10)}{C}$$

En donde:

A = miligramos de vanadio por mililitro de solución muestra final,  
 B = miligramos de vanadio por mililitro de la solución blanco final, y  
 C = peso de la muestra en gramos.

PRECISION Y EXACTITUD: Participaron 23 laboratorios en probar este método, los datos que obtuvieron se resumen enseguida. No se conoce la exactitud pero esta se puede juzgar con los datos presentados:

Material	% V encontrado	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Acero baja aleación (JSS 152-8, 0.100 V)	0.107	0.008	0.014
Hierro primera fusión (0.008 V)	0.008	0.002	0.003
Acero herramienta (JSS 601-7, 0.033 V)	0.032	0.002	0.004
Acero inoxidable (JSS 652-7, 0.038 V)	0.038	0.003	0.005
Acero herramienta (JSS 605-7, 0.160 V)	0.161	0.007	0.011



## DETERMINACION DE BORO POR EL METODO FOTOMETRICO DE DESTILACION CURCUMIN. (47)

Cubre la determinación de boro en concentraciones desde 0.0003 a 0.006 % usando 2.0 g de muestra. Se puede extender hasta una concentración de 0.012% usando 1.0 g de muestra y agregando 1.0 g de fierro bajo en boro.

### RESUMEN DEL METODO

El boro es separado por destilación como metil borato, el cual es convertido a ácido bórico y reacciona con el curcumin para formar un complejo de color rosa. Las mediciones fotométricas se hacen a aproximadamente 555 nm.

### RANGO DE CONCENTRACION

Se recomiendan rangos de concentración de 0.1 a 0.5  $\mu\text{g}$  de boro por 100 ml de solución, usando una celda de 5 cm; de 0.5 a 6.0  $\mu\text{g}$  de boro por 100 ml de solución, usando una celda de 1 cm.

### ESTABILIDAD DE COLOR

El color es estable 1 hora.

### APARATOS:

1.- Cristalería, el material de vidrio usado para disolución de la muestra y para la destilación debe ser de cuarzo o de otro vidrio libre de boro. Hervir la cristalería en ácido clorhídrico y enjuagar con agua antes de usarse. Se recomienda que el material que se use en esta técnica sea únicamente para ello.

2.- Aparato de disolución, consiste de un matraz aforado de cuarzo de fondo redondo de 125 ml con una tapa de caucho y tubo condensador de reflujo de cuarzo. El condensador de cuarzo enfriado al aire es de 760 mm de longitud, 3 mm de diámetro interno, tubo de cuarzo.

3.- Aparato de destilación (figura 5.3), consiste de un matraz de destilación de cuarzo de 125 ml tapado con un tapón de caucho con dos agujeros para un tubo condensador enfriado por agua y un tubo de cuarzo para adicionar metanol.

4.- Baño de agua, capaz de mantener una temperatura de  $75 \pm 2^\circ\text{C}$  y que acomode un plato evaporador de porcelana de 125 ml.

5.- Crisol de platino de 25 ml.

6.- Plato evaporador de 125 ó 150 ml.

7.- Espectrofotómetro, equipado con celdas de 1 y 5 cm.

### REACTIVOS

**Solución de acetona-agua (1:1).** Diluir 500 ml de acetona a 1 litro.

**Agua libre de boro.** El agua que se use en este método debe ser tratada para eliminar el boro pasando el agua destilada a través de una cama de una mezcla (anión-catión) de resina desmineralizadora.

**Solución estándar de boro A (1 ml = 20  $\mu\text{g}$  B).** Transfiera 0.1763 g de borato de sodio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a un matraz volumétrico de 1 litro, disuelva en agua, diluya



a volumen y mezcla.

**Solución estándar de Boro B (1 ml = 2 µg B).** Con pipeta volumétrica diluya 10 ml de solución de boro A (1 ml = 20 µg B) a 100 ml en matraz aforado. No use soluciones que hayan sido almacenadas más de 30 días.

**Solución Curcumin (1.25 g/l).** Disuelva 0.125 g de curcumin ( $C_{21}H_{20}O_6$ ) en 100 ml de ácido acético glacial ( $CH_3CO_2H$ ), y mezcle. Para cada vez que se calibre el espectrofotómetro se requiere que se prepare esta solución.

**Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ , 30%)**

**Fierro bajo en boro.**

**Metanol bajo en boro.**

**Hidróxido de sodio (20 g/l).** Disuelva 20 g de hidróxido de sodio (NaOH) en agua, y diluya a 1 litro. Almacene en un recipiente de polietileno.

**Solución de ácido sulfúrico-ácido acético (1:1).** Mientras se agita, cuidadosamente agregue 250 ml de  $H_2SO_4$  a 250 ml de ácido acético glacial.

#### PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION PARA CONCENTRACIONES DESDE 0.0001 A 0.0005 % DE BORO

1.- A cada uno de 5 matraces de cuarzo para disolución, transfiera 2.0 g de hierro bajo en boro y 1.2 g de  $Na_2CO_3$ . Con pipetas transfiera 1, 2, 3, 4, y 5 ml de solución estándar de boro B (1 ml = 2 µg B) a los matraces respectivamente.

2.- A cada matraz agregue 50 ml de  $H_2SO_4$  (1:1) e introduzca el tubo condensador de cuarzo. Calentar a ebullición suave por 30 minutos y enfríe. Agregue 4 ml de  $H_2O_2$  (1:4) y continúe calentando a ebullición suave hasta disolución completa. Enfríe, desconecte el condensador, y enjuague con 2 ml de agua el matraz de disolución. Transfiera el contenido del matraz de disolución a un matraz volumétrico de 100 ml, enjugando con  $H_2SO_4$  (1:4). Diluya a volumen con  $H_2SO_4$  (1:4) y mezcle.

3.- Transfiera una alícuota de 5 ml a un matraz de destilación de cuarzo de fondo redondo de 125 ml. Conecte el matraz a el condensador y agregue 30 ml de metanol a través del tubo de cuarzo para la adición de metanol. Selle este tubo con un gendarme de caucho. Coloque el matraz de destilación en el baño de agua y sumerja el extremo del condensador en los 5 ml de solución de NaOH contenidos en un plato de evaporación de 150 ml.

4.- Caliente el baño de agua a  $75 \pm 2^\circ C$  y destile hasta queden en el matraz de destilación no más de 5 ml de solución. Retire el plato de evaporación y agregue 10 ml de metanol a el matraz a través del tubo de adición de metanol. Selle otra vez, coloque de nuevo el plato de evaporación y continúe la destilación hasta que queden en el matraz no más de 5 ml de solución.

5.- Desconecte el condensador y enjuáguelo con 5 ml de metanol, junte los enjuagues en el plato de evaporación, y coloque éste a evaporar en el baño de agua y llévelo a sequedad.

6.- Blanco de reactivo. Transfiera 2.0 g de hierro bajo en boro y 1.2 de  $Na_2CO_3$  a un matraz de cuarzo fondo redondo para disolución. Proceda como se indica en los pasos de 2 a 5.

7.- Desarrollo del color: Con pipeta transfiera 3 ml de solución curcumin a un plato de evaporación y agite para disolver el residuo. Agregue 3 ml de solución de ácido sulfúrico-ácido acético a cada plato y agite hasta que quede completamente mezclado.



Permita que las soluciones reposen por 15 minutos.

Agregue 20 ml de solución de acetona-agua a cada plato, mezcle y transfíralo a un matraz volumétrico de 100 ml. Enjuague el plato con solución acetona-agua, reúna los enjuagues en el matraz volumétrico. Diluya a volumen con solución acetona-agua y mezcle.

8.- Solución de referencia. Solución acetona-agua.

9.- Fotometría: Mida la absorbancia del blanco de reactivo usando una celda de 5 cm de camino óptico y a una longitud de onda aproximada a 555 nm. Usando esta celda haga las lecturas fotométricas de las soluciones de calibración.

10.- Curva de calibración. Grafique la lectura fotométricas de las soluciones de calibración contra miligramos de boro por 100 ml de solución.

#### PREPARACION DE LA CURVA PARA CONCENTRACIONES DE BORO DE 0.0005 A 0.006 %.

1.- A cada uno de 5 matraces de cuarzo para disolución transfiera 2.0 g de fierro bajo en boro y 1.2 g de  $\text{NaCO}_3$ . Con pipetas agregue 0.5, 1, 2, 4 y 6 ml de solución estándar de boro A (1 ml=20 230  $\mu\text{g}$  B) a los matraces respectivamente.

2.- Continuar con todos los pasos igual que la curva anterior.

#### PROCEDIMIENTO:

1.- Transferir 2.000 g de muestra a un matraz de cuarzo para disolución. Agregarle 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), conéctele un refrigerante de cuarzo a reflujo, y caliente ebullición lenta durante 30 minutos. Agregue 4 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:4) y continúe calentando a ebullición lenta hasta disolución completa. Enfrie, desconecte el refrigerante y enjuague con 2 ml de agua el interior del matraz de disolución.

2.- Pretratar un papel filtro medio de 11 cm de diámetro que contenga pulpa de papel lavándolo con metanol y después con agua. Descarte los lavados. Filtre la solución del paso 1 y reciba en un matraz volumétrico de 100 ml. Lave el papel, la pulpa y algún residuo insoluble 10 veces con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), llevando el volumen total a aproximadamente 50 ml y reserve.

3.- Lave el papel, la pulpa y algún residuo insoluble con dos porciones de 5 ml de agua y descarte estos lavados. Espolvoree 0.2 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sobre el papel, y transfíralo a un crisol de platino de 25 ml. Secar, y calentar a  $600^\circ\text{C}$  hasta que el carbón haya sido removido. Enfriar, agregar 1.0 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y fundir a  $1100^\circ\text{C}$  durante 25 minutos y enfrie.

4.- Agregar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) gota a gota a la masa fundida en crisol de platino hasta disolución completa, manteniendo el crisol tapado entre adiciones. Transferir esta solución a el filtrado reservado, enjuagando el crisol con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Diluir a volumen con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) y mezclar.

5.- Continúe como se indicó en los pasos 3 a 5 de la curva de calibración (0.0001-0.0005% B).

6.- Solución blanco de reactivos. Llevar un reactivo blanco a través de todo el procedimiento, usando las mismas cantidades de todos los reactivos con la muestra omitida.

7.- Para el desarrollo del color, solución de referencia y fotometría proceder igual que en la curva de calibración.



CALCULOS

Convertir la lecturas fotométricas de solución de prueba a  $\mu\text{g}$  de boro por medio de la curva de calibración apropiada. Calcular el porcentaje de boro como sigue:

$$\% B = \frac{(A) (0.002)}{C}$$

En donde:

A =  $\mu\text{g}$  de boro encontrados en 100 ml de la solución final de prueba, y  
 C = gramos de muestra.

PRECISION Y EXACTITUD: 9 Laboratorios cooperaron para probar este método. La exactitud se puede observar comparando los porcentajes encontrados con los reportados por el material certificado. Estos datos se resumen a continuación:

Material	% B Encontrado	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Acero inoxidable BBD (0.0009 B)	0.0010	0.0002	0.0003
Acero al boro-titanio BBF (0.0028 B)	0.0027	0.0003	0.0004
Acero baja aleación BBE (0.0055 B)	0.0057	0.0005	0.0014
Acero al alto carbono (NBS 363, 0.01 B)	0.0104	0.0009	0.0025
Hierro electrolítico (NBS 1265, 0.00013B)	0.00012	0.00007	0.00013



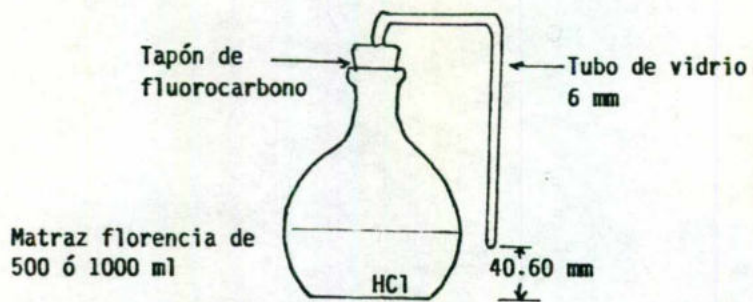


Figura 5.1 . Generador de gas HCl (47)

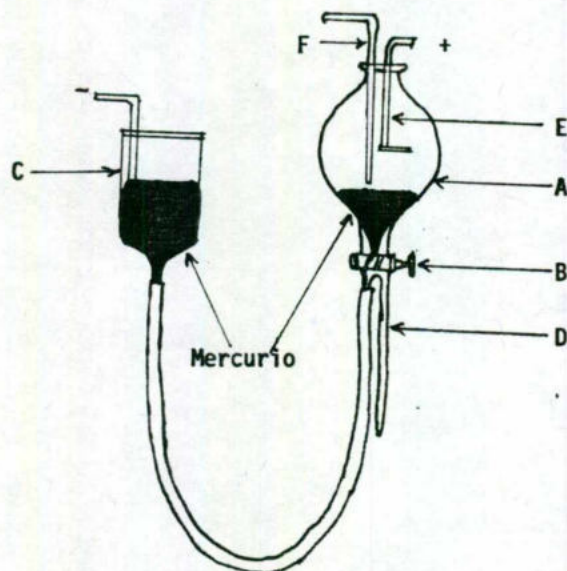


Figura 5.2. Cátodo de mercurio. (47)

- A - Recipiente de vidrio
- B - Llave de paso de 2 vías
- C - Nivel de bulbo
- D - Tubo de vidrio
- E - Alambre de platino enrollado
- F - Tubo de vidrio angosto para la introducción de aire para agitar el electrolito y el mercurio



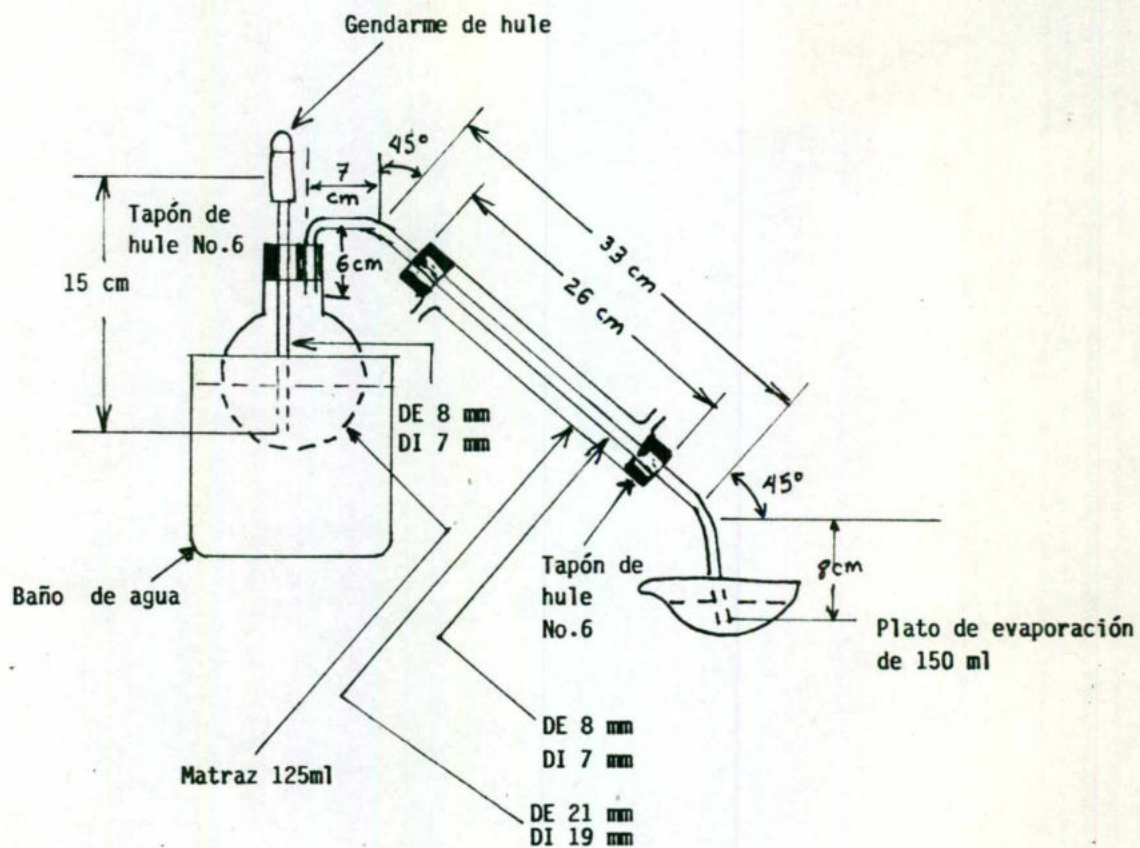


Figura 5.3. Aparato de destilación de boro en acero. (47)



## ABSORCION ATOMICA POR FLAMA

### INTRODUCCION: (62)

La absorción atómica es una técnica muy importante en el análisis químico y sus principios son:

- Todos los átomos pueden absorber luz.
- La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica para cada elemento químico, si por ejemplo la muestra contiene níquel, plomo y cobre y se expone a la luz de la longitud de onda característica para el níquel, entonces solamente los átomos de níquel absorberán esta luz.
- La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de átomos absorbentes.

La técnica de análisis cuantitativo esta basada en la ley combinada de Lambert-Beer la cual se expresa matematicamente como sigue:

$$\text{Log } \frac{I_o}{I_t} = abc = \text{absorbancia}$$

En donde:

- $I_o$  = Radiación incidente,
- $I_t$  = radiación transmitida,
- a = coeficiente de absorción (absortividad),
- b = longitud del camino óptico,
- c = concentración de átomos absorbentes.

Esto es la absorbancia es proporcional a la concentración del elemento para un camino óptico y una longitud de onda dados. En la práctica las cantidades a y b son constantes y normalmente no se determinan. El método más simple para usar la absorción atómica es medir la absorbancia de las soluciones estándar de las cuales se conoce la concentración y enseguida comparar esos resultados con la absorbancia obtenida para la muestra desconocida.

Un espectrofotómetro de absorción atómica por flama (figura 6.1) en el cual se aplica los principios anteriores consiste de:

- a) Una fuente que genera luz de longitud de onda característica del elemento a analizar.
- b) Un monocromador para separa la luz de la longitud de onda característica.
- c) Un sistema óptico para dirigir la luz de la fuente a través de la población de atomos y del monocromador.
- d) Un detector sensible a la luz.
- e) Mecanismos electronicos apropiados que midan la respuesta del detector y la transformen en medida analítica.



Para describir la ejecución analítica de un espectrofotómetro se usan tres parámetros:

1.- CONCENTRACION CARACTERISTICA O SENSIBILIDAD: Esta es la concentración del elemento que da una absorción del 1% o una absorbancia de 0.0044. Mientras este valor sea más chico el espectrofotómetro es más sensible. Para determinar si se tiene una respuesta adecuada, calcular la sensibilidad como sigue:

$$\text{sensibilidad} = 0.0044 \left( \frac{C}{A} \right)$$

C : Concentración del elemento en la solución de calibración,

A : La absorbancia del elemento en la misma solución de calibración.

Determinar si la sensibilidad es adecuada refiriéndose al manual del fabricante o al método analítico. Esta no deberá ser menor del 75% del valor indicado.

2.- LIMITE DE DETECCION. Es la concentración que puede ser detectada con el 95 % de confianza.

Lo práctico del límite de detección es que indica la concentración a la cual se pueden hacer las mediciones. A diez veces el límite de detección, la desviación estándar relativa es de aproximadamente 5 % , esto establece el límite inferior del rango útil o de trabajo.

3.- RANGO DE TRABAJO. Es el rango de concentración del elemento que producirá valores de absorbancia adecuados para la práctica de análisis . Este rango no se puede especificar, pero generalmente debe estar entre absorbancia de 0.1 y 0.8 que es la región de precisión óptima, sin embargo se pueden hacer mediciones a absorbancias más bajas, hasta un límite inferior de diez veces el límite de detección.

Es muy simple determinar el rango de trabajo: Los fabricantes del equipo generalmente indican la concentración característica que se espera para cada elemento en solución acuosa. Por definición la concentración característica produce una absorbancia de 0.0044 multiplicándola por 100 da la concentración requerida para obtener una absorbancia de 0.44 ( que es aproximadamente la mitad del rango óptimo).

Cuando la muestra es complicada o se sabe poco acerca de su composición, se establece el rango de absorbancia por ensayo y error y con esto se hace una gráfica de calibración inicial.

#### VENTAJAS DE LA ABSORCION ATOMICA. (58)

- La operación del equipo es simple y universal.
- En algunos equipos se pueden determinar todos los elementos con un mismo procedimiento básico.
- La precisión es excelente en la mayoría de los casos mejor que el 1% de la desviación estándar relativa.
- Hasta ahora se pueden determinar 68 elementos directamente.
- Las determinaciones se pueden hacer en un amplio rango de concentraciones desde  $\mu\text{g}$  por litro hasta niveles porcentuales.
- Se tiene una alta velocidad de análisis (hasta de 20 muestras por minuto).

#### INTERFERENCIAS. (62)

En los métodos de absorción atómica por flama se encuentran dos tipos de interferencias:

a) Espectrales y b) Químicas.

a) Interferencias espectrales. Se producen cuando las partículas procedentes de la atomización dispersan la radiación incidente procedente de la fuente o cuando la absorción o emisión de las especies interferentes, se solapa o aparece muy cerca de la absorción del analito lo que hace imposible su resolución por el monocromador.

La nebulización de la solución depende de las propiedades físicas de la solución



(viscosidad, tensión superficial, densidad, presión vapor del solvente) es por esto que existe la interferencia espectral debida a la matriz pero afortunadamente esta se evita aproximando la composición de los estándares a la matriz de la solución de prueba. Cuando esta aproximación no es posible artificialmente o no se sabe lo suficiente acerca de la muestra, el análisis se debe hacer por el método de adiciones estándar.

b) Interferencias químicas. Estas se producen como resultado de los diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización que modifican la absorción del analito debido a que no le permiten formarse átomos en estado basal. Estas son: a) La disociación incompleta de los compuestos, y b) Ionización.

La de disociación incompleta de los compuestos con frecuencia se pueden eliminar o atenuar usando temperaturas más elevadas o empleando agentes liberadores que son cationes que reaccionan preferentemente con la interferencia e impiden su interacción con el analito. O bien usar agentes protectores (por ejem. EDTA, 8-hidroxiquinoleína) que forman con el analito especies estables pero volátiles.

La interferencia por ionización se puede eliminar por la adición de un supresor de ionización que es un elemento que se ionizará preferentemente así evitando la ionización del analito.

SOLUCION PATRON (58). Son soluciones con una concentración conocida de un cierto elemento, esta se puede preparar a partir del metal puro o de una sal soluble. Estas soluciones patrón se acidifican para prevenir la hidrólisis y la adsorción en las paredes, de preferencia se deben preparar en recipientes de vidrio pyrex y almacenar en de polietileno. Se pueden almacenar solamente soluciones patrón concentradas (mayor o igual a 1000 mg/l). Las soluciones de trabajo se diluyen de las patrón solamente cuando se necesitan. Se ha encontrado que las soluciones de concentración menor de 10 mg/l se deterioran rápidamente debido a la adsorción en las paredes del recipiente y por esto se deben preparar en el momento de usarse.

SOLUCION DE REFERENCIA (59). Es la combinación de todos los ácidos, reactivos y toda adición que se haga a la solución de prueba y en la misma dilución. Esta solución se usa para colocar el cero de absorbancia (100% T) de los espectrofotómetros de absorción atómica.

SOLUCION BLANCO (59). Se prepara con todo lo que lleva la solución de referencia mas todos los elementos de concentración significativa de la muestra (matriz), excepto el elemento de interés, en la misma concentración que en la solución de prueba.

SOLUCIONES DE CALIBRACION (62, 64): Estas llevan lo mismo que el blanco y a cada solución se le agrega una cantidad conocida del elemento de interés. Este se adiciona en forma de solución patrón.

El número de soluciones de calibración para calibrar el equipo varía de acuerdo a las circunstancias analíticas:

a) Cuando se desarrolla un método analítico, siempre se debe preparar una gráfica de calibración preliminar de modo que se pueda evaluar convenientemente la linealidad de la calibración y el rango de absorbancia.

b) Solamente se necesita una solución de calibración cuando el rango de trabajo esta estrictamente dentro de la parte lineal de la curva de trabajo, esto es conveniente cuando se esta trabajando a una absorbancia de 0.1 o menor pero en donde la concentración de la muestra sea al menos 10 veces la del límite de detección.

c) Cuando la curva de trabajo no es lineal, pero la desviación de la linealidad es pequeña, se pueden usar 2 ó 3 soluciones de calibración.

Existe un caso de alta precisión en el que se usan 2 soluciones de calibración que son ligeramente mayor y menor que la concentración esperada en la muestra.

d) Para máxima exactitud se usan 4 ó 5 soluciones de calibración cuando la curva de trabajo no es lineal o cuando se requiere de un rango de trabajo mayor.

e) Casos en que se usan un sinnúmero de soluciones, aquí se deben seleccionar valores de concentración de modo que todo el rango quede dividido en partes iguales.



SOLUCION DE PRUEBA (58). Esta solución debe cumplir con ciertas características:

- líquida o disuelta,
- contener menos de 5% de sólidos disueltos (de preferencia menos de 2%),
- Químicamente adecuada para una descomposición térmica simple,
- En el rango de concentración adecuado.

Las muestras sólidas se pueden llevar a solución por diferentes medios: ataque ácido, fusión alcalina con posterior ataque ácido o disolución en solvente.

Cualquier procedimiento debe asegurar que el elemento a analizar esté en solución clara y estable. Los medios ácidos (1-2% HNO<sub>3</sub> ó HCl) tienden a estabilizar la mayoría de las soluciones de metales.

Cuando se hace una disolución se debe evitar agregar componentes que puedan causar alta interferencia. Por ejemplo en la fusión alcalina de minerales de tantalio, no se debe usar potasio porque forma fluorotantalato de potasio que es altamente refractario.

Cuando hay excesiva interferencia o si el elemento está en muy baja concentración, éste se puede separar usando resina de intercambio iónico o extrayéndolo con solventes.

También se puede usar extracción con solventes para separar el elemento que se encuentra en mayor concentración. Por ejemplo en los análisis de hierro y acero se puede extraer con cetona o éster el hierro de la solución fuertemente acidificada con HCl. Con esto se facilita la igualación de la matriz de las soluciones de calibración.

Los solventes que más se utilizan son el metil-isobutilcetona y el acetato etílico debido a la gran cantidad de metales que pueden extraer con alto grado de eficiencia. Cuando la solución de prueba tiene muy alta concentración se puede diluir la muestra, utilizar unalínea no muy sensible o rotar el quemador para disminuir el camino óptico.

#### PROCEDIMIENTO GENERAL DE ANALISIS. (59)

1.- Preparar la solución de prueba como se indique en el método básico que se este siguiendo.

2.- Preparar soluciones de calibración en un rango de concentración en el se esperen las muestras.

3.- Preparar el aparato de absorción atómica:

3.1.- Refiriéndose al manual del fabricante o al método analítico seleccionar los parámetros de operación: longitud de onda, los gases combustible y oxidante, la amplitud del slit.

3.2.- Abrir los gases;

3.3.- encender el quemador.

3.4.- Aspirar agua hasta obtener una señal estable de absorbancia o transmitancia.

3.5.- Ajustar el sistema de lectura para obtener cero de absorbancia (100 % T) mientras se aspira la solución de referencia.

3.6.- Continuar la aspiración de la solución de referencia hasta obtener una señal estable.

3.7.- Aspirar una solución de calibración que contenga una concentración que dé una absorbancia en el rango de 0.2 a 0.4 y que sea una concentración que se encuentre en el rango lineal del método.

3.8.- Refiriéndose al manual de operación hacer los ajustes:

3.8.1.- Establecer la posición horizontal y vertical del quemador;

3.8.2.- la proporción de flujo de gases combustible y oxidante;

3.8.3.- la posición del nebulizador, todo esto para lograr la máxima absorbancia de la solución de calibración seleccionada.

4.- Aspirar la solución de prueba para indagar si la concentración del elemento a analizar está en el rango que se preparó la curva, en caso de que no, ajustarla: Si la concentración es mayor se puede diluir la solución de prueba con el solvente apropiado o si la concentración es menor incorporar al método de análisis un procedimiento para concentrar el elemento de interés en la solución de prueba.

5.- Construir la curva de calibración graficando los valores de absorbancia contra concentración (fig. 6.35), observar la linealidad y si esta es aceptable continuar con la lectura de las soluciones de prueba, en el caso de que la curvatura sea exagerada, repetir la preparación de soluciones.



6.- Determinar la concentración en la muestra en base a la curva, convirtiendo el valor de absorbancia a concentración, o bien si el aparato lo permite leer directamente en concentración.

#### **METODO DE ADICIONES ESTANDAR. (59)**

Este método se emplea ampliamente en espectroscopia de absorción atómica. El uso de éste tiende a compensar las variaciones causadas por las interferencias físicas y químicas en las soluciones de prueba.

Este método se puede hacer con una o más adiciones estándar.

Cuando se hace una adición se transfieren dos alícuotas de la solución de prueba a matraces aforados, uno de ellos se diluye a volumen directamente y el otro se le agrega una cantidad conocida de analito. Se toma una alícuota de igual volumen de la solución de referencia, se diluye igual que la alícuota de la solución de prueba, y esta se continua usando como solución de referencia.

Aspirar al azar, las soluciones de prueba, de referencia y de calibración. Alternativamente aspirar solución de referencia después de cada solución. Registrar la lectura de cada solución cuando se estabilice. En este método por lo general es necesario usar corrección de fondo (lámpara de deuterio) para la absorción no atómica. Solamente se debe usar este cuando la relación entre la absorción y la concentración son lineales.

Construir una curva de calibración graficando la absorbancia de las soluciones menos la absorbancia de la solución de referencia contra la concentración agregada. Extrapolar la línea recta resultante llevarla hasta el cero de absorbancia. El intercepto del eje da la concentración del elemento analizado en la solución de prueba (figura 6.3). Calcular la concentración de elemento en la muestra en base al volumen tomado para su determinación.

#### **EJEMPLO DEL ANALISIS DE UN ACERO INOXIDABLE**

##### **PREPARACION DE LA SOLUCION DE PRUEBA. (58)**

- 1.- Se pesa 1.000 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 ml.
- 2.- Agregar 10 ml de HCl, poner a calentar.
- 3.- Agregar 3 ml de HNO<sub>3</sub> y continuar calentando hasta disolución completa de la muestra.
- 4.- Agregar 2 ml de HF y sin calentar esperar a que termine el desprendimiento de vapores, dejar enfriar.
- 5.- Agregar 10 ml de biftuoruro de amonio 1 M, filtrar a través de papel filtro (p.ej. Wathman #4).
- 6.- Lavar bien el matraz y el papel con poca agua recibiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 100 ml.
- 7.- Adicionar al matraz 50 ml de etanol y 2 ml de HCl, aforar.

##### **ANALISIS POR IGUALACION DE MATRICES.**

8.- Supongamos que vamos analizar un acero con unas concentraciones aproximadas: 8 % Ni; 15 % Cr; 0.03 % Mo; 2% Mn; 0.5 % Si y el resto fierro.

En base a esto tendríamos en la solución de prueba: 800 mg/l de Ni, 1200 mg/l de Cr, 3 mg/l de Mo, 200 mg/l de Mn, 50 mg/l de Si y 7447 mg/l de Fe.

8.1.- Vamos a determinar manganeso, tomemos una alícuota que contenga una concentración en el rango de 15 a 60 mg/l para utilizar un slit de 0.2 nm, una longitud de onda de 403.1 nm y en flama de aire-acetileno (este y otros rangos de trabaja y condiciones son recomendados en manuales del fabricante del equipo).



8.2.- Determinemos el volumen que debemos tomar de alícuota para que tengamos una concentración de Mn de 40 mg/l diluyendo a 100 ml:

$$V = \frac{(100 \text{ ml}) (40 \text{ mg/l})}{200 \text{ mg/l}} = 20 \text{ ml}$$

De aquí, que debemos tomar una alícuota de 20 ml de solución de prueba y la transferimos a un matraz de 100 ml se le agrega 2 % en volumen de HCl y se afora y en esta solución se leerá el Mn.

Entonces esta solución contiene:

Mn = 40 mg/l

Cr = 40 mg/l Mn (15% Cr/2% Mn) = 300 mg/l

Ni = 160 mg/l

Fe = 1489.4 mg/l

Si = 10 mg/l

8.3.- Entonces a las soluciones de calibración se le debe agregar los elementos que están en mayor concentración: Ni, Cr y Fe.

Por lo tanto el blanco de la curva y todas las soluciones de calibración van contener 300 mg/l de Cr, 160 mg/l de Ni, 1489.4 mg/l de Fe y 2% de HCl. Y si se preparan 3 soluciones de calibración contendrán 20, 40 y 60 mg/l respectivamente de Mn.

9.- Supongamos que ahora queremos analizar Cr y para esto elegimos un rango recomendado óptimo de 25 a 100 mg/l de Cr, con este se usa un slit de 0.5 nm, una longitud de onda de 428,9, y una flama de aire-acetileno. Elegimos preparar una curva de calibración con 0, 30, 60 y 90 mg/l de Cr.

9.1.- Determinamos la alícuota que vamos a diluir en 100 ml para leer cromo:

$$V = \frac{(100 \text{ ml}) (60 \text{ mg/l})}{1500 \text{ mg/l}} = 4 \text{ ml}$$

Esta alícuota de 4 ml se transfiere a un matraz de 100 ml, se le agrega 2% en volumen de HCl o HNO<sub>3</sub> y se afora, esta solución tendrá las siguientes concentraciones:

Cr = 60 mg/l

Ni = 60 mg/l Cr (8% Ni/ 15% Cr) = 32 mg/l

Fe = 60 mg/l Cr (74.47 % Fe/15% Fe) = 297.88 mg/l

9.2.- Ahora la solución blanco, y las 3 soluciones de calibración contendrán los elementos en concentraciones más significativas: 32 mg/l de Ni, 298 mg/l de Fe. Agregar 2 % de HCl ó HNO<sub>3</sub>, 50% en volumen de etanol y 0, 30, 60 y 90 mg/l respectivamente de Cr.

ANALISIS POR ADICIONES ESTANDAR.

Ahora supongamos que tenemos un acero inoxidable y que deseamos determinarle níquel y que solamente se sabe que tiene alrededor de 4 % de Níquel, entonces elegimos el método de adiciones estándar.



Se prepara la solución de prueba y en base al 4 % de níquel, tendremos aproximadamente 400 mg/l de Ni (disolviendo 1.000 g de muestra y diluyendo en 100 ml). Elegimos un rango de trabajo de 35-140 mg/l con una longitud de onda de 351.5 y slit de 0.5 nm. En base a este rango elegimos una alícuota que contenga una concentración tal que con las adiciones quede dentro del rango de trabajo elegido.

Se toma una alícuota para esperar una concentración de 40 mg/l:

$$V = \frac{(100 \text{ ml}) (40 \text{ mg/l})}{400 \text{ mg/l}} = 10 \text{ ml}$$

Por lo tanto se toman 10 ml de alícuota las cuales se transfieren respectivamente a 4 matraces volumétricos de 100 ml, se les agrega 2% de ácido nítrico o clorhídrico, diluir directamente una y a las otras adicionarles solución patrón de níquel de modo que al final queden una solución sin adición y las otras con adiciones de 20, 40 y 60 mg/l. También se hace una dilución igual de la solución de referencia. Entonces la solución sin adición será el blanco de la curva, y las con adiciones los estándares. Continuar a calibrar el equipo y hacer la grafica de calibración y en base a esta determinando el intercepto se determina la concentración de la solución de prueba.



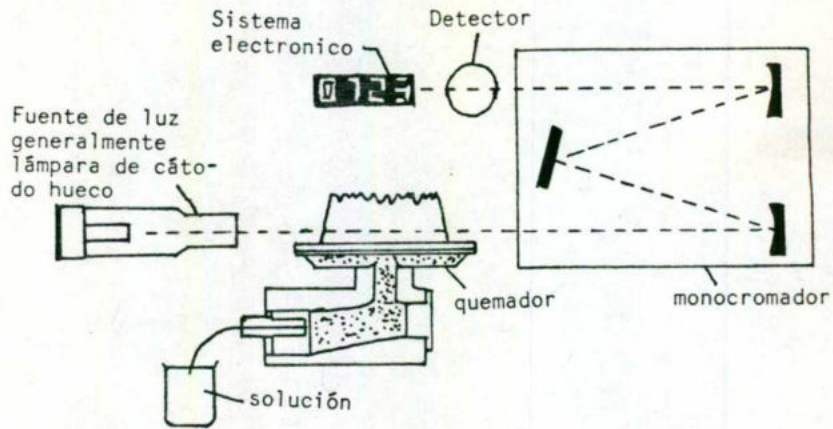


Figura 6.1. Arreglo típico de un espectrofotómetro de absorción atómica. (65)

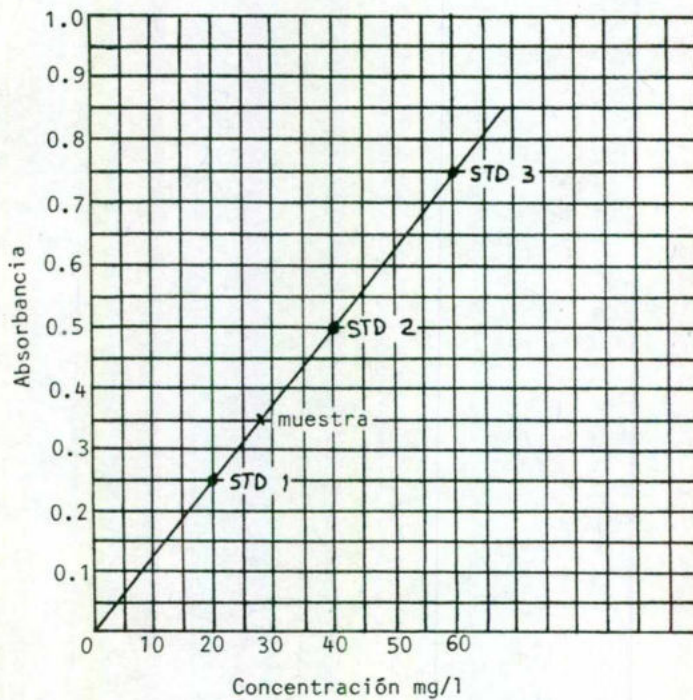


Figura 6.2. Curva de calibración. (62)



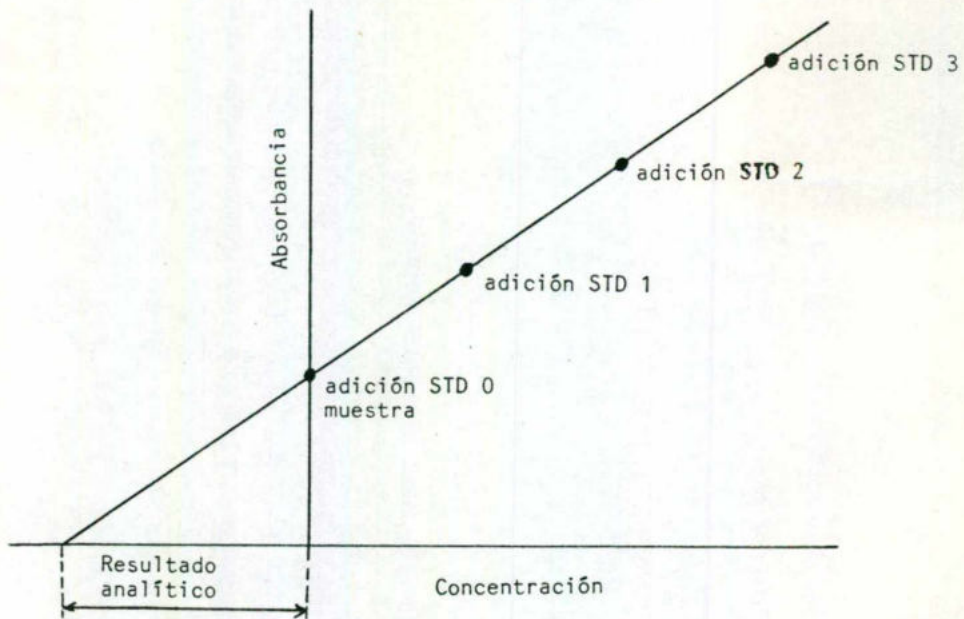


Figura 6.3. Calibración por el método de adiciones estándar.



## SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

ACS	American Chemical Society
AFS	American Foundrymen's Society
AISI	American Iron and Steel Institute
API	American Petroleum Institute
ARBA	Aceros alta resistencia baja aleación
ASTM	American Society for Testing and Materials
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
D.E.	diámetro externo
DGN	Dirección General de Normas
D.I.	diámetro interno
ec.	ecuación
HSLA	High-strength low-alloy
NBS	National Bureau of Standards
OD	Oxígeno disuelto
p.a.	Para análisis
PCE	Pyrometric cone equivalent
p.e.	Peso específico
PI	Institute of Petroleum
R <sub>1</sub>	Repetibilidad (62)
R <sub>2</sub>	Reproducibilidad (62)
SAE	Society of Automotive Engineers
U.S.A.	United States American
$\sigma$	Desviación estándar

## SIMBOLOS DE UNIDADES

atm	atmósfera
°C	grado centígrado
cm	centímetro
cm <sup>2</sup>	centímetro cuadrado
cm <sup>3</sup>	centímetro cúbico
cp	centipoise
cst	centistoke
eq	número de equivalentes
°F	grado Fahrenheit
ft	pie
g	gramo
h	hora
kg	kilogramo
kPa	kilopascal
l	litro
M	Molaridad = número de moles de soluto en un litro de solución
lb	libra masa
lbf	libra fuerza
mg	miligramo
min	minuto
ml	mililitro
mm	milímetro
mmHg	milímetros de mercurio
N	Normalidad = número de equivalentes de soluto en un litro de solución
nm	nanómetro
Pa	pascal
ppm	partes por millón (mg/l)
rpm	revoluciones por minuto
s	segundo
ton	tonelada
$\mu$ g	microgramo



EQUIVALENCIAS DE UNIDADES

$1 \text{ mmHg} = 0.0013 \text{ atm} = 133 \text{ Pa} = 0.0193 \text{ lbf/in}^2$

$1 \text{ in} = 25.4 \text{ mm}$

$1 \text{ ft} = 304.8 \text{ mm}$

$1 \text{ lb} = 453.6 \text{ g}$

$\text{poise} = \text{g/cm.s}$

$\text{pascal} = \text{kg/m.s}^2$

$\text{stoke} = \text{cm}^2/\text{s}$

$1 \text{ }^\circ\text{C} = 1.8 \text{ }^\circ\text{F}$

$^\circ\text{F} = \text{ }^\circ\text{C}(1.8) + 32$

$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$

COMPUESTOS QUIMICOS

$\text{H}_2\text{O}_2$	Agua oxigenada o peróxido de hidrógeno
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acido acético glacial
$\text{HCl}$	Acido clorhídrico
$\text{HF}$	Acido fluorhídrico
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Acido fosfórico
$\text{HNO}_3$	Acido nítrico
$\text{HClO}_4$	Acido perclórico
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Acido sulfúrico
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Acido tartárico
$\text{Al}$	Aluminio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alúmina u óxido de aluminio
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Caolinita
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de potasio y aluminio Duedihidratado
$\text{NH}_4$	Amonio
$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetato de amonio
$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citrato de amonio
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Cloruro de amonio
$\text{NH}_4\text{OH}$	Hidróxido de amonio
$\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$	Hidroxilamina
$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}(\text{NO})\text{ONH}_4$	Nitroso- $\beta$ -fenilhidroxiluminato de amonio
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato de amonio
$\text{SO}_2$	Dióxido de azufre
$\text{SO}_3$	Trióxido de azufre
$\text{B}$	Boro
$\text{BN}$	Nitruro de boro
$\text{Ca}$	Calcio
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de calcio
$\text{CaO} \cdot \text{MgO}$	Dolomita
$\text{CaO}$	Oxido de calcio
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Walastonita
$\text{CHCl}_3$	Cloroformo
$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6$	Curcumin
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	Dextrina
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{CH}_3\text{OH}$	Metanol
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{CO}$	Monóxido de carbono
$\text{CCl}_4$	Tetracloruro de carbono
$\text{Cr}$	Cromo
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Oxido de cromo (III).
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cloruro estanoso dihidratado
$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	Cromita
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferrita
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido férrico o hidróxido de fierro (III)



DESIGNACION DE TAMICES DE LA SERIE ESTANDAR U.S.A. (61)

Designación		malla/in	Abertura del tamiz mm	equivalencia aproximada malla Tyler/in
Estándar	Alternativa			
200 mm	8 in		203.20	
150 mm	6 in		152.40	
100 mm	4 in		101.60	
75 mm	3 in		76.20	
50 mm	2 in		50.80	
38.1 mm	1½ in		38.10	
25.0 mm	1 in		25.40	
19.0 mm	¾ in		19.05	
12.5 mm	½ in		12.70	
6.3 mm	¼ in		6.35	
3.35 mm	No. 6 ó ¾ in	5.81	3.35	6
2.80 mm	No. 7	6.80	2.82	7
2.36 mm	No. 8	7.89	2.38	8
1.18 mm	No. 16	14.66	1.19	14
850 µm	No. 20	20.16	0.84	20
600 µm	No. 30	27.62	0.59	28
212 µm	No. 70	72.46	0.210	65
150 µm	No. 100	101.01	0.149	100
75 µm	No. 200	200	0.074	200

**Malla.** En los tamices para granos gruesos el término "malla" indica la distancia entre dos alambres o varillas consecutivas o bien la distancia entre los ejes de dichos alambres ó varillas. En las telas de tamiz para granos más finos "malla" significa el número de aberturas por pulgada lineal y, generalmente se indica como malla/in. (1)



## REFERENCIAS

- 1.-H. Perry John. Manual del Ingeniero Químico. Tomo II. Sección 22. Págs. 2465-2481, 1502. Editorial UTEHA. 1966
- 2.- Orozco D. Fernando. Análisis químico cuantitativo. Págs. 4-6. Editorial Porrúa. 1962.
- 3.- ASTM D 93. Flash point by Pensky-Martens closed Tester.
- 4.- ASTM D 445. Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic).
- 5.- ASTM D 287. API gravity of crude petroleum and petroleum products (hydrometer method).
- 6.- ASTM D 88. Viscosidad Saybolt.
- 7.- ASTM D 86. Distillation of petroleum products.
- 8.- ASTM E 133-58. Standard specifications for distillation equipment.
- 9.- ASTM D 409. Grindability of coal by the Hardgrove-Machine method.
- 10.- ASTM D 440. Drop Shatter test for coal.
- 11.- Manual de curso de refractarios; expuesto por Q.M. Efrén Padilla G.
- 12.- Manual de sistemas de moldeo en verde, por Ing. Ernesto Gomes Moyeda.
- 13.- Manual de tecnología de control de arenas para fundición, por Ing. Víctor M. García Sosa; área de fundición-IMIS.
- 14.- John Wiley & sons. Editor: Martín Grayson. Encyclopedia of composite materials and components. Págs. 1034-1038.
- 15.- ASTM C-16. Load Testing refractory brick at high temperatures.
- 16.- ASTM C-24. Pyrometric cone equivalent (PCE) of refractory materials.
- 17.- ASTM C-133. Cold crushing strength and modulus of rupture of refractory brick and shapes.
- 18.- ASTM C-20. Apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.
- 19.- ASTM C 573-81. Chemical Analysis of fireclay and high-alumina refractories.
- 20.- ASTM C 574-81. Chemical analysis of magnesite and dolomite refractories.
- 21.- ASTM C 575-81. Chemical analysis of silica refractories.
- 22.- ASTM C 576-81. Chemical analysis of zircon refractories.
- 23.- Manual de arenas para fundición publicado por American Foundrymen's Society (AFS).
- 24.- Reglamento Federal sobre obras de provisión de agua potable, 1966.
- 25.- Manual de análisis de aguas de CIECCA.
- 26.- A.P.H.A. Estandar methods for the examination of water, sewage and industrial wastes. Tenth edition.
- 27.- Mc. Coy J. Chemical analysis of industrial water chemical publishing company. New York. 1969.
- 28.- Sawyer C. N. Mc Carty P.L. Chemistry for sanitary engineers. Editorial Mc Graw Hill. Book company kogakusha. 2a. edición. 1967.
- 29.- Stumm W. y Morgan J. Aquatic chemistry. Ed. Wiley Interscience. New York. 1970.
- 30.- Nelsen and Nemerow. Liquid waste of industry, theories, practices and treatment. 1971. Págs. 420-421.
- 31.- Norma técnica ecológica NTE-CCA-013/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua, provenientes de la industria del hierro y del acero.
- 32.- Norma técnica ecológica NTE-CCA-017/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua, provenientes de la industria de acabados metálicos.
- 33.- Norma técnica ecológica NTE-CCA-018/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales, provenientes de la industria de laminación, extrusión y estiraje de cobre y sus aleaciones, en cuerpos de agua.
- 34.- NTE-CCA-006/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales, provenientes de la industria de fabricación de harinas, en cuerpos de agua.
- 35.- NTE-CCA-008/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales, provenientes de las industrias de fabricación de asbestos de construcción, en cuerpos de agua.
- 36.- NTE-CCA-010/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales, provenientes de la industria de manufactura de vidrio plano, en cuerpos de agua.
- 37.- NTE-CCA-011/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales, provenientes de la industria de productos de vidrio, prensado y soplado, en cuerpos de agua.
- 38.- NTE-CCA-012/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales, provenientes de las industrias de fabricación de caucho sintético, llantas y cámaras, en cuerpos de agua.
- 39.- NTE-CCA-003/88, que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos y monóxido de carbono provenientes del escape de vehículos automotores en circulación que utilizan gasolina como combustible.
- 40.- NTE-CCA-002/88, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas originada en los hornos de calcinación de la industria del cemento.
- 41.- NTE-CCA-001/88, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico, en plantas productoras de ácido sulfúrico.
- 42.- NTE-CCA-007/88, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas, monóxido de carbono, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, provenientes de procesos de combustión de combustibles en fuentes fijas.
- 43.- NTE-CCA-009/88, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
- 44.- NTE-CCA-005/88, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas, monóxido de carbono, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, provenientes de procesos de combustión de diesel en fuentes fijas.
- 45.- NTE-CCA-008/88, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas, monóxido de carbono, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, provenientes de procesos de combustión de gas naturales en fuentes fijas.
- 46.- Metals Handbook; ninth edition, volumen 4; capítulos: Furnace atmospheres y control of surface carbon content in heat treating of steel.
- 47.- ASTM E 350. Chemical analysis of carbon steel, low-alloy steel, silicon electrical steel, ingot iron, and wrought iron.
- 48.- ASTM E 351. Chemical analysis of cast, iron-all types.
- 49.- ASTM E 352. Chemical analysis of tool steel and other similar medium-and high- alloy steels.
- 50.- ASTM E 353. Chemical analysis of stainless, heat-resisting, maraging and other similar chromium-nickel-iron alloys.
- 51.- ASTM E-30. Chemical analysis of steel, cast iron, open-hearth iron, and wrought iron.
- 52.- Metals Handbook. Tenth edition. Volume I. Properties and selection: Irons, steel, and high-performance alloys. 1990. Págs. 140-150.



- 53.- Burrell Corporation. Manual for gas analysts.
- 54.- Artur I. Vogel. Química analítica cuantitativa, Editorial Kapelusz, 1969; págs. 1096-1116.
- 55.- Publicaciones de aceros solar. 1980.
- 56.- ASTM C 837. Standard test method for methylene blue index of clay.
- 57.- Introducing atomic absorption analysis. Capítulos 1 y 10.
- 58.- Varian. Analytical methods for flame spectroscopy.
- 59.- ASTM E 663-86 (reapproved 1991). Standard practice for flame atomic absorption analysis.
- 60.- Skoog/West. Química analítica. Cuarta edición. Editorial Mc GrawHill. Capítulo 16.
- 61.- ASTM E 11-61. Sieves for testing purposes.
- 62.- P.A. Bennett, E. Rothery. Introducing Atomic Absorption Analysis. Impreso en Italia por Varian. Capítulos 1 y 10.