



*Universidad Nacional Autónoma  
de México*

*Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán*

*DETERMINACION INDIRECTA DE FOSFORO  
POR ESPECTROFOTOMETRIA DE  
ABSORCION ATOMICA*

*T E S I S*

*Que para obtener el Título de:*

*Q U I M I C O*

*p r e s e n t a*

*Marco Antonio Cruz Quevedo*

*Director de Tesis:*

*M. en C. Arnulfo G. Romero Uscanga*

*Cuautitlán Izcalli, Méx.*

*1985*



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

## INTRODUCCION

- 1.0 Antecedentes
- 2.0 Objetivo
  - 2.1 Análisis de roca fosfórica
  - 2.2 Análisis de ácido fosfórico industrial

## CAPITULO I. Generalidades

- 1.0 El fósforo
  - 1.1 Importancia
  - 1.2 Compuestos
- 2.0 Roca fosfórica
  - 2.1 Mineralogía
  - 2.2 Utilidad
- 3.0 Acido fosfórico
  - 3.1 Procesos de obtención
  - 3.2 Utilidad
- 4.0 Economía

## CAPITULO II. Métodos de determinación del fósforo

1.0 Gravimétrico

2.0 Volumétrico

3.0 Colorimétrico

## CAPITULO III. Espectrofotometría de absorción atómica

1.0 Fundamento teórico

2.0 Métodos indirectos

2.1 Determinación indirecta de fósforo

## CAPITULO IV. Parte experimental

1.0 Procedimiento

2.0 Resultados y discusión

## CAPITULO V. Conclusiones

## ANEXOS

1.0 Reactivos

2.0 Equipos y condiciones de operación

3.0 Proceso de datos

3.1 Métodos estadísticos

3.2 Programas de computadora utilizados

## INTRODUCCION

### 1.0 Antecedentes

En 1974 el gobierno federal decidió levantar el inventario nacional de roca fosfórica, a través del Consejo de Recursos Minerales, lo que dió como resultado que se descubriera en 1976, entre otros, el yacimiento de San Juan de la Costa en el estado de Baja California Sur.

En ese mismo año, el Consejo de Recursos Minerales descubrió el yacimiento de San Hilario, en Baja California Sur. Poco después se constituyó la empresa Roca Fosfórica Mexicana, también por parte del gobierno federal, para la explotación, evaluación y, de ser posible, el beneficio y la comercialización, así como el establecimiento de un mercado interno de roca fosfórica en el país.

Habiendo evaluado la cantidad de  $P_2O_5$ , y como el requisito para explotar un mena debe ser de por lo menos 30% de  $P_2O_5$ , se procedió entonces a explotar otras regiones.

En julio de 1976 RoFoMex reportó capas de fosfo-

rita de interés económico en San Juan de la Costa, sobre todo por la ley y el espesor de las capas de fosforita, así como su situación geográfica (1).

Posteriormente fueron descubiertos los depósitos de Santa Rita (1976) y Tembabiiche (1977) (2).

En el año de 1980 y en el período de enero a mayo de 1981, las importaciones de roca fosfórica disminuyeron considerablemente debido a la explotación y beneficio de las arenas fosfóricas de Santo Domingo y al proyecto de San Juan de la Costa. Este último proyecto inició operaciones formalmente en 1980 (3).

En el mismo año, la Universidad Nacional Autónoma de México, a través del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, inicia un proyecto de estudio de los medios concentrados en ácido fosfórico para su aplicación en la recuperación de materias primas importantes; proyecto al cual se suma, en 1982, la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, a través de la Sección de Química Analítica.

Basándose en lo anterior, se espera que nuestro país deje de importar o, cuando menos, importe menos.

roca fosfórica y que aumente su producción de ácido fosfórico de manera significativa.

## 2.0 Objetivo

En el presente trabajo, enmarcado dentro del proyecto de estudio de los medios concentrados en ácido fosfórico, se busca probar un método preciso, sensible y reproducible para determinar fósforo, aprovechando las características y ventajas de la espectrofotometría de absorción atómica.

Se desea demostrar que la espectrofotometría de absorción atómica puede ser utilizada para determinar fósforo de una manera indirecta. Además el método que se propone ofrece ventajas en cuanto a ahorro de tiempo en las determinaciones.

Se espera que los resultados sean tan satisfactorios como los que se obtienen con los métodos utilizados actualmente en la industria.

## 2.1 Análisis de roca fosfórica

Se propone determinar la cantidad de fósforo presente en la roca fosfórica que se utiliza en la producción de ácido fosfórico. Las muestras que serán analizadas provienen tanto del país como del extranjero.



El método que se propone es una modificación del método de fosfomolibdato de quinolina, el cual es utilizado actualmente en la industria de los fertilizantes.

Como esta técnica es precisa, se espera que la modificación para absorción atómica también lo sea, debido a las características de la espectrofotometría de la absorción atómica.

## 2.2 Análisis de ácido fosfórico industrial

El análisis del ácido fosfórico producido con la roca ya analizada nos ayudará a afirmar la conveniencia del método propuesto.

C A P I T U L O I

G E N E R A L I D A D E S

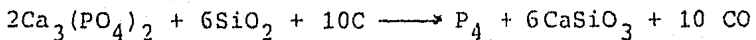
## 1.0 Importancia del fósforo

Debido a que es un elemento muy reactivo, el fósforo no puede encontrarse en la naturaleza como elemento libre, sino en forma de compuestos diversos.

En los minerales se encuentra como ortofosfatos de calcio, especialmente la fluoroapatita,  $3\text{Ca}(\text{PO}_4) \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$ .

Según estudios realizados, también se encuentra en forma de colitos cuyo mineral es fracolita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F},\text{OH})$ ), llamada también carbonato de fluoroapatita; los otros constituyentes son: cuarzo, feldespato, goethita, halita, fragmentos orgánicos y yeso (1).

El fósforo elemental se obtiene por reducción de la fosforita con coque y sílice en un horno eléctrico. En esta reacción, el fósforo se volatiliza como  $\text{P}_4$  (el cual se disocia parcialmente como  $\text{P}_2$  a una temperatura mayor a  $800^\circ\text{C}$ ) y se condensa por enfriamiento con agua en forma de fósforo blanco.



El fósforo producido de esta manera es la materia prima para uno de los procesos de producción del ácido ortofosfórico y, a partir de éste último, los fosfatos que se utilizan en la industria (4).

El fósforo es importante debido a que es indispensable en los sistemas vivos, porque pasa a formar parte de una molécula que cede la energía necesaria para que las reacciones bioquímicas se lleven a cabo. De aquí que sea un elemento esencial tanto para las plantas, en forma de fertilizantes, como para la alimentación animal y humana.

También forma parte de los nucleótidos en la molécula del DNA, la cual es responsable de la transmisión de información genética en todos los seres vivos.

Así, el fósforo es también muy importante en varios procesos industriales que posteriormente se darán a conocer.

## 1.2 Compuestos

Los ortofosfatos son compuestos aniónicos que presentan un átomo de fósforo rodeado por cuatro átomos de oxígeno dispuestos en los vértices de un te-

traedro.

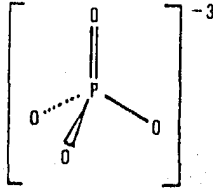


Fig. 1

Estructura del ión ortofosfato

La unidad monómera  $\text{PO}_4^{-3}$  se llama ortofosfato; las cadenas sencillas (formadas por enlaces P-O-P) se llaman polifosfatos y los anillos metafosfatos. Existen otros sistemas de forma ramificada que se les denomina ultrafosfatos. Las estructuras anteriores se forman al unir tetraedros de  $\text{PO}_4^{-3}$  mediante átomos de oxígeno compartidos.

Como los fosfatos pueden ser vistos como combinaciones estequiométricas de un óxido metálico con  $\text{P}_2\text{O}_5$ , es éste último compuesto el más importante (5).

Su estructura es:

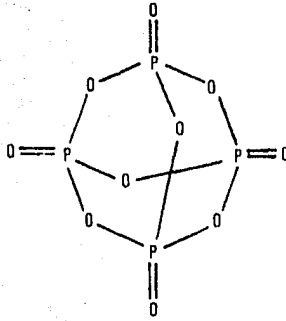
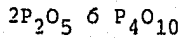
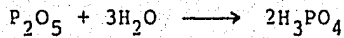


Fig. 2

Pentóxido de fósforo



El  $\text{P}_2\text{O}_5$  se puede combinar con agua en la siguiente relación estequiométrica:



Con lo anterior podemos ver que todos los fosfatos darán ortofosfatos en solución, de ahí que los análisis de fosfatos se reporten en función de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ó como un porcentaje en peso de este compuesto.

Para poder clasificar los fosfatos se usa una relación R que es el cociente de dividir el número de

moléculas totales, incluyendo el agua, entre el número de moléculas de  $P_2O_5$ . De esta manera,  $Na_2HPO_4$  puede escribirse como  $2NaO.H_2O.P_2O_5$ . Y  $Na_5P_3O_{10}$  como  $5Na_2O.3P_2O_5$  y de aquí puede obtenerse el cociente R para clasificar los fosfatos. (Tabla 1)

Razón de los óxidos

$$R = (Na_2O + H_2O \text{ comb.} + CaO + \dots) / P_2O_5$$

R	Nombre	Fórmula de la sal sódica normal	Estructura
0	Pentóxido de fósforo	$(P_2O_5)_n$	Moléculas de $P_4O_{10}$ ó estructura continua.
$0 < R < 1$	Ultratosfatos	$(xNa_2O)_P_2O_5$ $0 < x < 1$	Cadenas interconectadas y anillos o solo anillos.
1	Metafosfatos	$Na_n(PO_3)_n$ $n = 3, 4, \dots$	Anillos o cadenas su- mamente largas.
$1 < R < 2$	Polifosfatos	$Na_{n+2}P_nO_{2n+1}$ $n = 2, 3, 4, \dots$	Cadenas
2	Pirofosfato	$Na_4P_2O_7$	Dos átomos de fósforo
$2 < R < 3$	Mezclas de piro y ortofosfatos	_____	_____
3	Ortofosfato	$Na_3PO_4$ ( $3Na_2O.P_2O_5$ )	Un átomo de fósforo.
R 3	Ortofosfato + óxido metálico (incluidas las sales dobles y las sols. sólidas)	_____	_____

T a b l a 1



## 2.0 Roca fosfórica

### 2.1 Mineralogía (3)

Como ya se mencionó, no es posible encontrar el fósforo libre en la naturaleza, debido a su gran afinidad por el oxígeno y a que forma fácilmente un gran número de compuestos. Estos compuestos, los fosfatos, presentan una estructura tetraédrica muy similar a la de algunos sulfatos, boratos y silicatos. Debido a lo anterior, se presentan series de fosfatos y silicatos combinadas.

En el grupo de los fosfatos se encuentran:

#### 1. Los fosfatos aluminicos:

Augelita  $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$

Variscita  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wavellita  $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2$

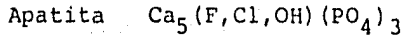
#### 2. Fosfatos cálcicos-aluminicos:

Brasilianita  $\text{NaAl}_3(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$

Crandalita  $\text{CaAl}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2$

Overita  $\text{Ca}_3\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3. Fosfatos cálcicos:



Dentro de este grupo de minerales fosfóricos destacan por su importancia la variscita y la wavellita, los cuales analizaremos a continuación:

2.1.1  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El mineral recibe el nombre de Variscia, antigua denominación del distrito de Vogtland, en Alemania, donde fue encontrada por primera vez.

La variscita puede ser una mena de fósforo y aluminio siempre y cuando se aplique un proceso de beneficio que permita separar y transformar el mineral en elementos de calidad para uso comercial.

La variscita es un fosfato de aluminio dihidratado ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); pertenece a la serie de la strengita ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Se extiende una serie análoga completa entre el hierro y el aluminio trivalente. Las especies de variscita y strengita son aplicadas a materiales con aluminio y fierro respectivamente.

Otros minerales que contienen como base fosfato

de aluminio son:

Abligonita	$\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4$
Lazulita	$2\text{AlPO}_4(\text{Fe},\text{Mg})(\text{OH})_2$
Goyarita	$\text{SrAl}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Plumbogumita	$\text{PbAl}_3(\text{OH})_7\text{P}_2\text{O}_7$
Tremontita	$(\text{Na},\text{Li})\text{Al}(\text{OH},\text{F})\text{PO}_4$
Travistickita	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$
Turquesa	$\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Bauxita	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La variscita presenta una composición teórica de:

Al	=	17	%
P	=	19.6	%
O <sub>2</sub>	=	40.6	%
H <sub>2</sub> O	=	22.8	%

Propiedades físicas y químicas. Cristaliza en el sistema rómbico, clase bipiramidal; su color varía del verde pálido al verde miel o verde azulado. Tiene una dureza de 4 - 4.5 en la escala de Mohs. Tiene un peso específico de 2.2 - 2.57 y es infusible. A 110°C pierde el agua de hidratación y la de constitución la pierde a 900°C.

Ambiente de formación. La variscita se presenta raramente en pequeños cristales. En general, aparece en masas compactas, opacas, terrosas, en nódulos, venas y costras. Se considera a la variscita como los fosfatos posteriores, que fueron depositados por medio de aguas de lavado de terrenos, tomando en cuenta que los minerales se encuentran en nódulos y en los alrededores de la roca. Por la estructura del depósito y la consideración del origen de los fosfatos similares, se han encontrado pequeños nódulos encajonados en fragmentos angulares de pedernal. Otros que tienen fragmentos de alunita, se considera que ésta ha precedido a la formación de fosfatos.

Al analizar la geoquímica de los fosfatos, se ve que el fosfato de calcio es soluble en aguas carbonatadas y, sin embargo se precipita en presencia de un exceso de carbonato de calcio. Por lo tanto, las fosforitas calizas expuestas a las aguas superficiales son concentradas ayudándose por la calcita que forma la caliza. En ocasiones la fosforita se disuelve en las aguas superficiales y emigra hacia abajo, en donde es probable que se precipite en calizas subyacentes como formas nodulares.

La variscita está asociada con diversos tipos de rocas, dentro de las cuales están la riolita, calizas con pedernales y lutita arenosa. La variscita se encuentra como un relleno de fisuras y grietas, reemplazando a otros minerales. La clinovariscita (conocida también como metavariscita) se encuentra en pequeños cristales tabulares o alargados de color verde pálido, en masas granulares.

Los términos ricos en aluminio de esta serie son producto de la acción, casi superficial, de las aguas fosfáticas sobre rocas aluminosas. En el mismo ambiente se forma la wavellita, que se encuentra también asociada con calcedonia de aspecto opalino.

La variscita es alterada por las soluciones alcalinas dando lugar a la crandalita ( $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), wardita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ) y otras especies relacionadas químicamente.

### 2.1.2 Wavellita

La wavellita es un fosfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Presenta un contenido teórico de:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  = 37.11 %

$\text{P}_2\text{O}_5$  = 34.47 %

$\text{H}_2\text{O}$  = 28.47 %

Puede variar la proporción del agua de cristalización y algunas especies contienen hierro y flúor.

Propiedades físicas y químicas. Cristaliza en el sistema rómbico, clase bipiramidal. Presenta una fractura concoidea a desigual con una dureza de 3.5-4.0 en la escala de Mohs; Peso específico de 2.3-2.5; color blanco, blanco verdoso, amarillo, castaño, azul, gris, etc.; brillo vítreo tendiente a perlino o resinoso; no funde. Es soluble en ácido clorhídrico concentrado caliente.

Ambiente de formación. Se presenta en forma de agregados discoidales a globulares, terminados generalmente en pequeños cristales individuales que a veces se encuentran en forma de estalactitas. Se trata de un mineral secundario, propio de algunas rocas aluminosas de bajo metamorfismo. También es frecuente en depósitos limoníticos y fosfáticos. Se presenta

sobre las superficies de las rocas o minerales como costras cristalinas de estructura radial fibrosa pronunciada.

Su formación se debe a la acción de aguas corrientes que contienen ácido fosfórico y que pasan por rocas minerales ricos en aluminio.

Es muy raro encontrar buenos cristales. Normalmente hay cortezas cristalinas o masas hemisféricas o globulares compuestas de capas concéntricas con estructura fibrosa radial.

## 2.2 Aplicaciones

Los minerales fosfatados se usan en forma directa o en la elaboración de productos químicos.

Se les agrega ácido sulfúrico para obtener superfosfato normal, superfosfato concentrado, ácido fosfórico y para la elaboración de fertilizantes, de fosfatos amónicos o fosfatos de calcio para suplemento alimenticio animal.

Se obtienen fertilizantes nitrofosfatados si se procesa con ácido nítrico.

Como ya se ha mencionado, el mineral se procesa en un horno eléctrico para producir el fósforo elemental, el cual es también utilizado para producir ácido fosfórico de alta pureza y a partir de éste se producen fertilizantes a base de fosfato de sodio, calcio, potasio y de amonio.

Si se somete a una molienda fina, el mineral puede ser aplicado directamente a suelos ácidos.

### 3.0 Acido fosfórico

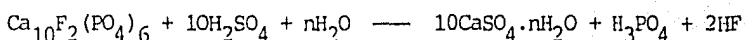
#### 3.1 Procesos de obtención

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

Actualmente, y debido principalmente a factores económicos, el 84% de la producción estimada de  $H_3PO_4$  a nivel mundial proviene del proceso de vía húmeda. Mediante este proceso el ácido fosfórico se obtiene



generalmente de la reacción del ácido sulfúrico con la roca fosfórica. La reacción principal se puede representar por la ecuación química:



en donde se utiliza la fluoroapatita pura para representar a la roca fosfórica y  $n=0, 1/2$  ó  $2$  dependiendo de la forma hidratada en que se encuentra el  $\text{CaSO}_4$ .

La calidad del ácido fosfórico depende esencialmente de su contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  y de la naturaleza de las impurezas presentes. Existen impurezas de alto valor comercial y que son interesantes de recuperar como el uranio, vanadio y elementos de las tierras raras; e impurezas que deben ser eliminadas como el arsénico, plomo, cadmio, manganeso, cobre, zinc, boro y demás metales pesados. Asimismo, en las disoluciones industriales existen ciertas especies iónicas como  $\text{SO}^{-2}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiF}^{-6}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  y otras que son susceptibles de intervenir en los procesos de purificación del ácido o bien, en la recuperación de las especies aprovechables.

El ácido fosfórico que se obtiene por vía térmica es de gran pureza. Se produce mediante la oxida-

ción del fósforo elemental para convertirlo en pentóxido de fósforo y después absorber este producto en agua, de acuerdo con las siguientes reacciones:



El ácido fosfórico obtenido se diluye con agua a dos concentraciones comerciales; y una parte se purifica, presentándose finalmente en cuatro tipos:

Industrial 75 %

Purificado 75 %

Industrial 85 %

Purificado 85 %

Características. Es una sustancia corrosiva que puede causar quemaduras si se pone en contacto con la piel y es dañino si se ingiere. Sin embargo, en virtud de que es un ácido relativamente poco ionizado en solución, es mucho menos peligroso que cualquier otro ácido mineral, como el sulfúrico, nítrico o clorhídrico.

Especificaciones del ácido obtenido por vía térmica

Peso Molecular	98.05 g/mol	
Concentración	75 %	
	Industrial	Purificado
Peso específico (15°C/H <sub>2</sub> O a 15°C)	1.584	1.584
Punto de congelación (°C)	-18	-18
Color	90	90
(% transmitancia a 420 nm)		
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	200 máx	0.5 máx
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	54.33 mín	54.33 mín
Hierro (ppm)	15 máx	15 máx
Flúor (ppm)	5 máx	5 máx
Nitratos (ppm)	5 máx	5 máx
Cloruros (ppm)	15 máx	15 máx
Metales pesados (como Pb) (ppm)	40 máx	20 máx
Sílice (ppm)	5 máx	3 máx
Acidos volátiles	huellas	huellas
Olor	ninguno	ninguno
Punto de ebullición (°C)		135
Calor específico (cal/g-°C)		0.542
Presión de vapor a 20°C (mmHg)		4.3
Viscosidad a 20°C (centistokes)		15

Tabla 2

Especificaciones del ácido obtenido por vía térmica

Peso Molecular	98.04 g/mol	
Concentración	85 %	
	Industrial	Purificado
Peso específico (15°C/H <sub>2</sub> O a 15°C)	1.694	1.694
Punto de congelación (°C)	21	21
Color	90	92
(% transmitancia a 420 nm)		
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200 máx	0.5 máx
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	61.56 mín	61.56 mín
Hierro (ppm)	15 máx	15 máx
Flúor (ppm)	5 máx	5 máx
Nitratos (ppm)	5 máx	5 máx
Cloruros (ppm)	15 máx	15 máx
Metales pesados (como Pb) (ppm)	40 máx	20 máx
Sílice (ppm)	5 máx	3 máx
Acidos volátiles	huellas	huellas
Olor	ninguno	ninguno
Punto de ebullición (°C)		158
Calor específico (cal/g-°C)		0.493
Presión de vapor a 20°C (mmHg)		2.2
Viscosidad a 20°C (centistokes)		

Tabla 3

A continuación se mencionan las características generales que poseen los polifosfatos más usados en la industria y que son producidos a partir del ácido fosfórico obtenido por vía térmica.

Detergencia. Una propiedad muy significativa de los polifosfatos de sodio, en relación a la detergencia, es su efecto sinérgico en combinación con otros ingredientes que componen los jabones y los detergentes sintéticos. Estos muestran mucho mayor detergencia con los fosfatos que trabajando solos.

Este efecto sinérgico lo muestra el tripolifosfato de sodio,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , tanto en agua blanda como en agua dura.

DUREZA: 330 ppm

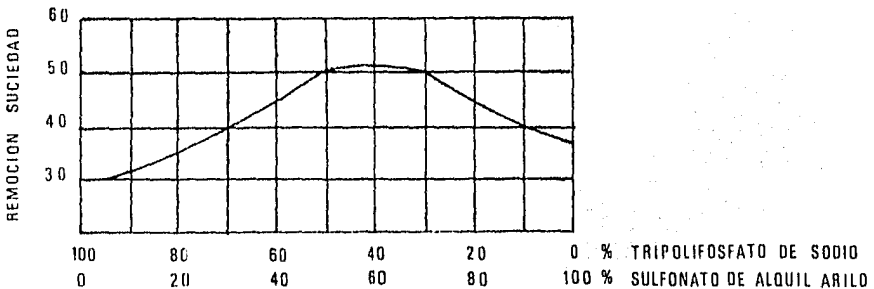


Fig. 3

Ablandamiento del agua. Los polifosfatos tienen la habilidad de "secuestrar" los iones metálicos, formando complejos solubles. Por lo tanto, el tripoli-fosfato de sodio se combina con los iones de calcio y magnesio, principales responsables de la "dureza" del agua, para formar complejos solubles no disociados que permanecen en el sistema sin precipitarse. Al mismo tiempo, algunos cationes coloridos como el hierro (III), forman complejos incoloros con los polifosfatos; este efecto previene la precipitación de compuestos coloridos insolubles, evitando así el amarillamiento de las prendas durante el proceso de lavado.

Defloculación. Otra propiedad sumamente valiosa de los fosfatos es su acción de mantener divididos los sólidos en suspensiones coloidales en líquidos.

Los fosfatos complejos evidencian su poder defloculante en concentraciones tan bajas como 0.01% aplicadas a una gran variedad de materiales; por ejemplo, dispersan arcillas, hule sintético, pigmentos y pinturas vinílicas.

Por esta circunstancia, se ha generalizado el uso de los polifosfatos alcalinos en las emulsiones

acuosas de látex sintético a base de polímeros de vinilo, entre los cuales destacan por su importancia comercial, el acetato de polivinilo. La incorporación de estos polifosfatos en las emulsiones mencionadas ha sido un factor clave para asegurar la estabilidad de las mismas respecto al tiempo, ya que evitan la sedimentación de los sólidos que intervienen en las formulaciones de este tipo de pinturas sin afectar sus propiedades reológicas.

El uso del hexametafosfato de sodio como defloculante ha tenido éxito en las pinturas vinílicas, ya que resuelve el problema de la estabilidad de las mismas. De no usarse el hexametafosfato de sodio ni otro polifosfato, la pintura se sedimentaría y se endurecería a medida que transcurriera el tiempo.

De los diversos polifosfatos disponibles, el hexametafosfato de sodio es el que ha demostrado mayor capacidad defloculante, dado que para una cantidad de sólidos se requiere de menor cantidad de hexametafosfato de sodio que de cualquier otro polifosfato para obtener el mismo efecto estabilizador.

Se hace necesario en ocasiones tan solo de 50%

de hexametáfosfato de sodio respecto a otros polifosfatos en emulsiones acuosas de acetato de polivinilo, lo cual se traduce en un importante ahorro por unidad de pintura vinílica producida.

### 3.2 Aplicaciones

#### 3.2.1 Ácido fosfórico

El principal uso del ácido fosfórico impuro es la fabricación de los demás fosfatos utilizados en las otras industrias.

La mayor parte del ácido fosfórico producido para usos distintos de los fertilizantes se convierte en fosfatos, principalmente en tripolifosfato de sodio, al cual sigue en importancia industrial el pirofosfato de sodio.

Este ácido es un ingrediente que se encuentra en casi todas las bebidas carbonatadas, debido al sabor agrio que imparte, muy similar al ácido de las frutas. A diferencia de los ácidos orgánicos empleados para este propósito, como el cítrico y el tartárico, el ácido fosfórico (o sus sales) es esencial en la alimentación humana.



Se usa también en el lavado y clarificación en la fabricación del azúcar. También en las industrias de limpieza y tratamiento de metales (5).

### 3.2.2 Tripolifosfato de sodio

El uso más importante del tripolifosfato de sodio es como reforzador de detergentes sintéticos. El hecho de que el tripolifosfato forma un hidrato estable, es útil para algunos fabricantes de detergentes. La mayoría de los detergentes reforzados que se venden hoy, contienen aproximadamente 50% en peso de tripolifosfato.

El tripolifosfato de sodio se utiliza también como ablandador de agua y en la industria textil; en el bombeo de lodos de alta viscosidad, en la manufactura de papel, cemento, pegamentos, así como en las tenerias y en la fabricación de cerámica.

### 3.2.3 Hexametafosfato de sodio

Se utiliza en el tratamiento y ablandamiento de aguas, formulaciones de detergentes industriales; principalmente en máquinas de lavado automático de loza y botellas. Como agente defloculante en la indus-

tría de pinturas y en algunos procesos textiles y de curtiduría.

#### 3.2.4 Pirofosfato tetrasódico

Se usa esencialmente para permitir el bombeo de lodos de alta viscosidad; como ablandador en aguas y en la composición de detergentes industriales, generalmente en combinación con el tripolifosfato de sodio. También es utilizado en la industria de vidrio, como opacificador; en la preparación de arcillas y en la industria textil.

#### 4.0 Aspectos económicos

México es un país particularmente rico en varios tipos de minerales, sean metálicos o no. En casi todos los estados se explota uno u otro tipo de mineral, pero siempre se les concede más importancia a los minerales metálicos. Sin embargo, los minerales no metálicos no son menos importantes y sus aplicaciones en la industria son muy grandes y variadas.

Hemos visto algunos usos y aplicaciones de los fosfatos en casi todas las ramas de la industria química y por lo mismo podemos darnos cuenta del valor comercial y económico que poseen.

Dentro de las estadísticas relativas a los fosfatos, sólo se consideran los siguientes productos: (31)

Acido ortofosfórico

Tripolifosfato de sodio

Superfosfato simple

Superfosfato triple

Fórmulas complejas

Todos estos productos son reportados como cantidades de  $P_2O_5$ .

Los productos anteriores caen dentro de las siguientes ramas de actividad de la industria química:

-Química básica, que produce:

    Ácido fosfórico

    Tripolifosfato de sodio

-Industria agroquímica:

    Superfosfato simple

    Superfosfato triple

    Fórmulas complejas

La anterior clasificación está hecha en base al tipo de industria que produce los fosfatos, aunque es claro que son utilizados en otras ramas de la industria química.

El ácido fosfórico es un caso notable: lo producen las empresas que generalmente lo utilizan. La empresa paraestatal Fertimex, S.A. produce el ácido que utiliza y puede ser considerada como perteneciente a la industria química básica, aunque produce principalmente fertilizantes.

Industria química básica. El desarrollo económico de la industria química básica de 1975 a 1980 es

el siguiente: (32)

año	Valor de la Prod. bruta	Consumo Intermedio	P.I.B.
1975	3 579.0	1 884.0	1 695.0
1976	4 030.0	2 315.2	1 894.0
1977	4 712.8	2 554.5	2 618.3
1978	5 041.9	2 706.3	2 335.3
1979	5 274.0	2 806.7	2 467.3
1980	5 659.0	2 986.9	2 673.3

(Las cifras están dadas en millones de pesos a precios de 1970).

En estos años se ha mantenido el porcentaje de participación de la industria química. Los siguientes parámetros lo indican:

Valor de la producción bruta	15.0 %
Consumo intermedio	14.0 %
Producto interno bruto	17.0 %

Estos son los valores que han predominado de 1975 a 1980.

Industria de fertilizantes. Los parámetros económicos de desarrollo para esta industria son los siguientes:

año	Valor de la Prod. bruta	Consumo Intermedio	P.I.B.
1975	2 810.4	1 873.8	936.6
1976	3 130.4	2 087.2	1 043.2
1977	3 341.3	2 227.8	1 113.5
1978	3 089.0	2 059.6	1 029.4
1979	3 354.0	2 236.6	1 117.8
1980	3 586.0	2 391.0	1 195.6

Las cifras anteriores comprenden la totalidad de productos que produce esta industria. En 1975, los fertilizantes componían el 0.8% del valor total obtenido por la industria química. En el mismo año, el porcentaje de los principales productos obtenidos en la industria de los fertilizantes fue:

Acido fosfórico	22.5 %
Superfosfato de calcio	15.3 %
Fertilizantes	12.4 %
Tripolifosfato de sodio	2.2 %

A continuación se muestra el desarrollo económico durante los últimos años, producto por producto.

- Acido ortofosfórico (31)

año	Producción	Importación	Exportación
1975	391.8	--	137.9
1976	362.8	--	101.0
1977	392.8	--	89.9
1978	346.2	--	--
1979	317.0	0.7	--
1980	283.4	8.6	46.4
1981	395.4	0.9	91.0
1982	402.2	1.6	42.6
1983	398.1	17.2	7.2

Todas las cifras están dadas en miles de toneladas de  $P_2O_5$ .

El perfil de distribución en el mercado es el siguiente (para el año de 1983):

Fertilizantes	75.0 %
Industria química orgánica	1.5 %
Industria química inorg.	21.5 %

Tratamiento de metales 2.0 :

Como se puede apreciar en la primera tabla, las importaciones han sido pequeñas en comparación a las exportaciones, excepto en el último año, por lo que se puede decir que hay autosuficiencia en este producto.

Los principales países que compraron este producto en los últimos años han sido:

Estados Unidos

Brasil

Alemania Federal

India

Francia



- Tripolifosfato de sodio (31)

año	Producción	Importación	Exportación
1975	111 119.	518.	2 500.
1976	96 515.	592.	651.
1977	111 760.	6.	1 691.
1978	107 548.	166.	4 106.
1979	111 592.	331.	3 304.
1980	124 248.	401.	2 428.
1981	131 404.	5 657.	4 028.
1982	149 797.	276.	4 228.
1983	148 475.	13.	4 623.

Las cifras están dadas en toneladas.

La totalidad de la distribución en el mercado es en la industria de los detergentes.

En Estados Unidos la producción (y consumo) del tripolifosfato llegó a su máximo en 1969 (1.1 millones de tons.). A partir de entonces y debido a las restricciones para usar fosfatos en la formulación de detergentes, ésta ha ido decreciendo. La producción en 1977 fue de 591 000 tons., es decir, casi la mitad. En México y a corto plazo no se contemplan restriccio

nes semejantes, pero la política del gobierno a ese respecto en el mediano y largo plazo puede cambiar. Igual que otros productos químicos, los precios del tripolifosfato se mantuvieron casi constantes (aproximadamente 220 dls./ton.) durante los 20 años anteriores a 1974. Actualmente casi se han triplicado. Esta puede ser otra de las razones por las cuales el consumo de tripolifosfato se ha reducido en Estados Unidos (33).

- Superfosfato simple (31)

(Toneladas de  $P_2O_5$ )

<u>año</u>	<u>Producción</u>
1975	57 845
1976	57 968
1977	56 715
1978	56 394
1979	72 669
1980	55 052
1981	73 299
1982	76 731
1983	59 996

De este producto no hubo exportaciones ni importaciones, ya que la demanda fue satisfecha y no hubo excedentes.

- Superfosfato triple

(Toneladas de  $P_2O_5$ )

año	Producción	Importación	Exportación
1975	111 602	--	6 509
1976	99 468	--	30 410
1977	125 156	--	75 355
1978	102 649	--	45 941
1979	85 763	--	44 634
1980	52 667	--	2 530
1981	68 469	18 538	--
1982	65 461	--	3 035
1983	125 150	31 097	368

Los principales países de destino de exportación han sido: (32)

Estados Unidos y Guatemala

- Fórmulas complejas

(Toneladas de  $P_2O_5$ )

año	Producción	Importación	Exportación
1975	88 982	15 367	--
1976	93 799	14 345	--
1977	100 182	11 334	--
1978	68 117	77 658	--
1979	60 950	74 952	2 285
1980	147 324	71 096	11 285
1981	140 129	128 988	12 939
1982	186 126	129 240	--
1983	148 057	15 555	--

En resumen, se puede notar, a través de todos los datos anteriores, que hubo un máximo de actividad económica hacia el año de 1981 y 1982 en el cual sobrevino la crisis que actualmente nos afecta y, sin embargo se puede apreciar en algunos productos que vuelven a tomar sus ritmos de producción.

## CAPITULO II

### METODOS DE DETERMINACION DE FOSFORO

Existen tres métodos de determinación de fósforo como  $P_2O_5$ , que se practican actualmente en la industria de los fertilizantes.

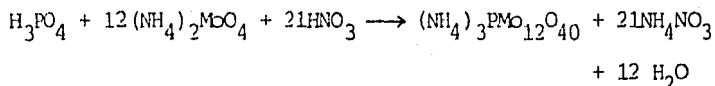
1. Método de fosfomolibdato de amonio.  
(volumétrico)
2. Método de fosfomolibdato de quinolinio.  
(gravimétrico)
3. Método de fosfovanadomolibdato.  
(colorimétrico)

#### 1.0 Método volumétrico (34)

Este método se utiliza para analizar una muestra que contenga de 20 a 36 % de  $P_2O_5$  en peso, como son la roca fosfórica de aplicación directa al suelo y la que se utiliza para la producción de fertilizantes.

El método consiste en disolver la muestra a analizar con una mezcla de  $HNO_3$  y  $HCl$ . Después, se diluye esta mezcla y se toma una alícuota, a la cual se le agrega nuevamente  $HNO_3$  y una solución de molibdato de amonio.

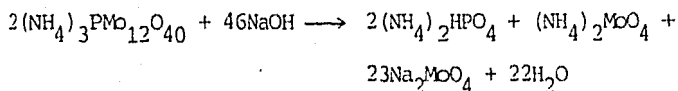
La reacción que se efectúa es:



La especie que precipita es el fosfomolibdato de amonio. Este último se separa y se lava con agua.

A continuación se le agrega hidróxido de sodio hasta disolver el precipitado más un pequeño exceso y enseguida se valora este exceso con ácido nítrico. Sabiendo la cantidad que se agrega de hidróxido de so dio y el volumen de ácido nítrico gastado se puede sa ber la cantidad de hidróxido de sodio que reaccionó con el precipitado y de ahí se determina la cantidad de fósforo presente en la muestra. Para la valoración del hidróxido de sodio con ácido nítrico, se usa una solución indicadora de fenolftaleína.

La reacción que se verifica en la redisolución del precipitado es:



Precisión. La diferencia entre los valores extremos de una serie de determinaciones efectuadas por un mismo analista no debe ser mayor de 0.4% del valor promedio de todas las determinaciones.

Reproducibilidad. La diferencia entre el valor obtenido por un laboratorio y el promedio de una serie de valores obtenidos por diferentes laboratorios para una misma muestra, no debe ser mayor de 0.6% del valor promedio.

## 2.0 Método gravimétrico (35)

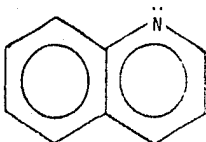
Este método es bastante similar al anterior. Se utiliza para determinar fósforo como  $P_2O_5$  en el intervalo de 20 a 36% en peso.

Para empezar, se disuelve la muestra en una mezcla de  $HNO_3$  y  $HCl$ . Después, se filtra y se diluye el filtrado con agua.

De aquí se toma una alícuota y se diluye con agua. Enseguida, se procede a precipitar el fósforo con una disolución que contiene molibdato de sodio, quinolina y ácido cítrico en medio de ácido nítrico. (reactivo de "quimociac")



La estructura de la quinolina es:



en donde se puede apreciar que la quinolina toma el lugar del radical amonio en la reacción de precipitación del método anterior.

El complejo de fosfomolibdato de quinolinio es muy poco soluble, posiblemente menos soluble que el de fosfomolibdato de amonio, lo cual haría más preciso al método, debido a que la más pequeña cantidad de fosfatos precipitaría.

El fósforo precipitado en forma de este complejo se separa en un embudo de vidrio de fondo poroso, el cual se ha mantenido a peso constante y se determina el peso del precipitado por diferencia. Ya de aquí se puede determinar la cantidad de ortofosfatos de la muestra original.

Existe una variante volumétrica de este método. Se toma el precipitado y se le agrega hidróxido de sodio hasta disolverlo, más un pequeño exceso. Luego

se le añade una mezcla de indicadores (azul de timol y fenolftaleína) para valorar el exceso de hidróxido de sodio con ácido nítrico.

Repetibilidad. La diferencia entre los valores extremos de una serie de determinaciones efectuadas por un mismo analista, no debe ser mayor de 0.8% del valor promedio de todas las determinaciones.

### 3.0 Método colorimétrico (36)

Este método se basa en la formación de un complejo colorido de fosfovanadomolibdato que se determina espectrofotométricamente a 400 nm o colorimétricamente.

De la misma manera que los métodos anteriores, se somete la muestra a un ataque ácido y de ahí se toma una alícuota. Al mismo tiempo, se trabaja con una disolución patrón de  $P_2O_5$  para que, con diferencias de diluciones se haga una curva patrón y así determinar la cantidad de fósforo en la muestra.

Posteriormente, a la disolución que contiene la muestra se le agrega una mezcla de molibdato de amonio y metavanadato de amonio en solución. Es en este

paso en donde se forma un complejo colorido, y se lee en el espectrofotómetro.

Precisión. La diferencia entre los valores de dos determinaciones efectuadas por un mismo analista no debe ser mayor que 1.6 unidades de por ciento de  $P_2O_5$ .

CAPITULO III

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

## 1.0 Fundamento teórico

El método de espectrofotometría de absorción atómica es uno de los métodos analíticos que ha tenido un desarrollo considerablemente rápido a partir de su creación, alrededor del año de 1955. Esto ha sido de bido a que se puede determinar principalmente metales en muy pequeñas cantidades y con un grado de precisión bastante alto, además de ser muy selectivo.

Este método se basa en hacer pasar radiación de una fuente externa a través de un vapor atómico y se mide la disminución en la intensidad de la luz.

El vapor atómico puede ser producido por aspersión dentro de un quemador de gas. Entonces, se hace pasar la luz a través de la flama (ver figura 4). En una flama típica, la mayoría de los átomos presentes se encuentran en el estado electrónico basal y son muy pocos los que se encuentran excitados. Además, el número de átomos excitados varía exponencialmente con la temperatura, y con tan pocos átomos en este es tado, la población de átomos en el estado basal se mantiene prácticamente constante en un intervalo razo nable de temperaturas.

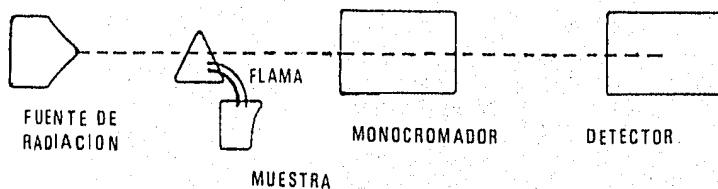


Fig. 4

Quando un haz de energía radiante monocromática incide sobre una capa homogénea de una substancia que permite el paso de la luz, parte de la energía es absorbida y el resto es transmitida.

En una flama existen átomos capaces de absorber energía si se les hace incidir la energía justa que emitirían si se les excitara. Tanto en una flama como en una celda espectrofotométrica, habrá partículas que absorban la energía de una manera particular. Y la flama viene a ser justamente eso: una celda que contiene átomos en estado basal.

La disminucíón de la intensidad de energía con respecto al paso óptico es proporcional a la intensidad del haz de luz. Lo anterior se expresa de la siguiente manera:

$$- \frac{d I}{d x} = k I$$

Reagrupando variables e integrando entre límites, obtenemos:

$$- \ln \frac{I}{I_0} = k x$$

Al cociente de la intensidad transmitida entre la intensidad incidente se le llama transmitancia y al logaritmo decimal del inverso de la transmitancia se le llama absorbancia. Por lo que la ecuación anterior queda así:

$$- \log \frac{I}{I_0} = - \log T = A = kx$$

Si el paso óptico es constante, entonces la absorbancia quedará proporcional a la concentración:

$$A = a'c$$

en donde  $a'$  es una constante de proporcionalidad llamada absortividad y es la absorbancia por unidad de concentración y unidad de paso óptico.

## 2.0 Métodos indirectos

Mediante el método directo de absorción atómica es posible determinar 68 elementos. Sin embargo, con este método entre los no metales sólo es posible determinar el boro, el silicio, el arsénico y el telurio. Debido a que la mayoría de los aparatos de absorción atómica operan en las regiones visible y ultravioleta (hasta aprox. 190 nm), los gases inertes, los halógenos, el carbono, el hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno, el azufre, el fósforo y otros no metales cuyas líneas de resonancia tengan una longitud de onda considerablemente menor que 200 nm no entran dentro del número de elementos determinables. En relación a esto, en los últimos años se han desarrollado métodos de absorción atómica indirectos para la determinación de no metales, de aniones orgánicos, de combinaciones orgánicas e incluso, de algunos metales (con el objeto de elevar la sensibilidad de la determinación).

La exitosa aplicación de los métodos indirectos de absorción atómica en análisis prácticos depende de la selectividad de las reacciones químicas utilizadas. La especificidad insuficiente de éstas es la fuente



principal de errores y es por ello que su elección es una etapa importante en la elaboración de dichos métodos. El interés hacia este tipo de métodos ha crecido de una manera considerable en los últimos años, lo que se demuestra por el aumento del número de trabajos publicados (8,9).

En los métodos indirectos, se llevan a cabo las reacciones del elemento a determinar con algún reactivo selectivo y se mide la concentración del producto de reacción (o del residuo que no reaccionó con el reactivo). Esta concentración es directamente proporcional a la concentración del elemento en cuestión.

Los métodos indirectos más utilizados pueden dividirse en los siguientes grupos:

- I. Métodos cuyo fundamento es el efecto de la influencia del elemento a determinar en la absorción de otro elemento (aumento o disminución de la señal de absorción).
- II. Determinación de la absorción de un elemento en combinación con otro, midiendo la absorción del complejo o del segundo elemento.

Este grupo se divide a su vez en tres subgrupos:

1. Precipitación y determinación de la concentración del precipitante en el precipitado después de su redisolución.
  2. Combinación con un segundo elemento y determinación de este último con gran precisión.
  3. Determinación por complejación con un metal, y su extracción con un disolvente orgánico y determinación de la absorción del metal.
- III. Determinación indirecta de la absorción de un elemento después de su separación del medio de reacción. Este se divide en dos subgrupos:
1. Medición de la absorción del excedente del elemento precipitante en las reacciones de precipitación.
  2. Determinación de un elemento según su ación complejante en la extracción de

otro que se determina en el extracto por el método directo de absorción atómica.

- IV. Utilización de las reacciones de oxido reducción entre las partículas analizadas y los iones de los metales para la formación de una cantidad equivalente de iones metálicos en otro estado de oxidación, los cuales se separan por disolventes orgánicos y en el extracto se determina la cantidad del metal.

## 2.1 Determinación indirecta del fósforo

Existen algunos métodos que se basan en la disminución de la señal de absorción atómica de los metales alcalino-térreos cuando están en presencia de ortofosfatos.

La disminución de la señal de absorción es una función de la concentración de fósforo (10). Al agregar  $2.5 \times 10^{-4}$  M de ortofosfato a  $5 \times 10^{-4}$  M de una solución de  $\text{Ca}^{+2}$  se observó una disminución significativa de la absorción del calcio a 427.7 nm. La concentración a determinar de fosfato puede ser aumentada (para ésto debe aumentarse la concentración de calcio (11)). También se puede determinar la concentración de fósforo por la disminución de la absorción en las soluciones de estroncio (12). En ambos casos, antes de la adición de Ca o Sr se utiliza el tratamiento previo de la muestra mineral en polvo con resinas de intercambio catiónico en la forma  $\text{H}^+$ .

En algunos trabajos (13-15) se ha investigado la influencia del fosfato en la absorción del magnesio. L.I. Pleskach y col. (16) mostraron lo siguiente: que la influencia del fósforo en la absorción del magne-

sio depende del anión que acompaña al magnesio y del pH de la solución. Para la determinación indirecta del fósforo lo más apropiado son las soluciones de ácido clorhídrico (pH = 5 a 6 aprox.) y nítrico; si la determinación se hace en presencia de sulfatos, se puede utilizar la curva que representa la influencia para las soluciones sulfatadas del magnesio. Esta influencia en la absorción del magnesio se elimina por completo en presencia de cloruro de estroncio (5 g/l).

Pero principalmente las determinaciones de fosfatos se llevan a cabo utilizando la formación de ácidos fosfomolibdicos en presencia de molibdato en una solución ácida. El método general de determinación se ilustra en la figura 5.

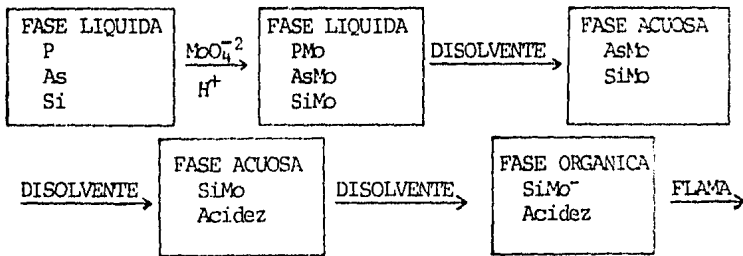


Fig. 5

A la prueba se le agrega molibdato de amonio o de potasio; la acidez se regula hasta la cantidad óptima. La solución se mezcla y se deja de 5 a 10 min. para la formación de los ácidos fosfomolibdicos. Este ácido se extrae con 2-octanol utilizando una solución reguladora de citrado (pH 1-11). El 2-octanol se escogió después de experimentar con disolventes tales como el n-butanol, alcohol isobutílico, 1-hexanol, 1-pentanol, 1-octanol, y 2-octanol. La solución reguladora de citrato se utiliza para complejar los iones libres de molibdeno y prevenir la hidrólisis del ácido fosfomolibdico. Este método se utiliza en general para la determinación de fosfatos en agua dulce y de mar, en azufre y en tejidos biológicos. Para la medición de la absorción se utilizan las líneas espectrales de 313.3, 379.8, 386.4 y 390.3 nm del molibdeno (17).

Para la separación del silicio y del sobrante del molibdeno se extrae el ácido fosfomolibdico con isobutilacetato de HCl a una concentración del 0.96 M (18). Con relación a que cada átomo de fósforo le corresponden 12 átomos de molibdeno, se suministra una alta sensibilidad por parte del fósforo; el límite de

detección del fósforo en la flama de óxido nitroso-acetileno es de 0.007  $\mu\text{g/ml}$ . De 26 iones investigados, solamente el W(VI) ejerce influencia en la determinación. El isobutilacetato se utilizó como extractor del ácido fosfomolibdico en soluciones cítricas (19). La dependencia lineal se mantuvo hasta una concentración de fósforo de 0.35  $\mu\text{g/ml}$ . Devoto (20) utilizó el isobutilacetato para la extracción del ácido fosfomolibdico obtenido en medio nitrato de amonio-ácido nítrico a un  $\text{pH} = 1$ . El empleo del isobutilacetato para la extracción del ácido fosfomolibdico, llevó a la creación de un método selectivo de absorción atómica para la determinación del fósforo (21,22).

Se empleó metilisobutilcetona como extractor del ácido fosfomolibdico en la determinación del fósforo en productos lácteos y en la sangre, con muy buenos resultados (23,24). Se extrajo el ácido fosfomolibdico del medio de perclorato y se determinó el fósforo de muestras pequeñas (0.2 ml) de plasma sanguíneo (25). El ácido fosfomolibdico se forma a un  $\text{pH} = 1.9$  en una solución reguladora de DL -alanina-ácido clorhídrico y se extrajo con metilisobutilcetona. Los autores (25) recomiendan extraer el ácido

fosfomolibdico en una relación Mo:P=15:1. Sin embargo, no desarrollan la demostración que parece anormal.

El ácido fosfomolibdico que se forma con un pH = 1.3 se puede extraer de HCl 1.2 M con éter etílico (26). El extracto fue sometido a un lavado ácido para separar el sobrante de molibdato y después se trató con una solución reguladora de amonio-amoniaco para llevar el heteropoliácido a la fase acuosa. El molibdato que se obtiene como resultado de la destrucción del heteropoliácido en una solución alcalina se introdujo en una flama de aire-acetileno. El intervalo óptimo de la concentración a determinar de fósforo es 0.05-1.13 µg/ml.

Se han propuesto algunos esquemas para la determinación de fósforo (27), y para la subsecuente determinación de fósforo, silicio y arsénico (19), fósforo y arsénico (20), fósforo y silicio (18,26). Todos los métodos están basados en la extracción selectiva del ácido fosfomolibdico. Para extraerlo se utilizó isobutilacetato (18,19,20), 2-octanol (27), y éter etílico (26). La medición de la absorción se llevó a cabo en la línea espectral de 313.3 nm con una fla-



ma de aire acetileno (17,20,23,27) y de óxido nitroso-acetileno (13,20,28).

### 2.1.1 Técnica de fosfomolibdato de quinolina

Entre todos los métodos antes mencionados, existe uno que es una adaptación de un método gravimétrico (37), el cual se basa en la precipitación del fósforo, haciéndolo formar un complejo con quinolina y molibdeno. Una vez formado el precipitado, éste se separa y enseguida se disuelve con hidróxido de amonio para que se pueda determinar el molibdeno por el método directo.

Debido a que el fósforo es un no metal, se han reportado pocos métodos para la determinación directa de este elemento. De acuerdo a otros estudios realizados (30), las líneas de resonancia primarias caen en la región de 167 a 168 nm y de 177 a 179 nm. La absorción de la atmósfera previene que estas regiones sean utilizables por instrumentos que tengan trayectorias ópticas a través del aire. Además, esto se puede hacer sólo con temperaturas de flama muy elevadas, lo cual hace que el método sea poco práctico para el análisis rutinario.

Como el método gravimétrico de fosfomolibdato de quinolinio es preciso para determinar fósforo, se propone la utilización de una modificación que involucre la espectrofotometría de absorción atómica.

El fósforo en las muestras a leer se precipita con el molibdeno en una proporción constante de 1 a 12, de modo que la determinación de molibdeno en el precipitado puede ser relacionada con precisión a la cantidad de fósforo presente en las muestras.

Lo anterior significa que el método posee una sensibilidad considerable para la determinación de fósforo.

Una de las características que hacen este método más conveniente es la eliminación de las etapas secado y pesado del precipitado, las cuales pueden ser fuente error en la determinación además de consumir tiempo.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

## 1.0 Procedimiento

Se pesó con una precisión de 0.1 mg, 1 g de cada muestra de roca fosfórica en un vidrio de reloj y se transfirió a un vaso de precipitados de 250 ml. A continuación, se le agregó una mezcla de 30 ml de  $\text{HNO}_3$  y 5 ml de  $\text{HCl}$ , pasando la mezcla de ácidos por el vidrio de reloj para asegurarse de que toda la muestra haya sido atacada y se dejó hervir tapada hasta que dejaran de salir vapores nítricos. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y, posteriormente, se transfirió a un matraz volumétrico de 250 ml y se aforó. De aquí se tomaron 2 ml, los cuales contienen de 1 a 5 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aproximadamente y se depositaron en un vaso de precipitados de 250 ml. Se le añadieron 50 ml de agua y 50 ml del reactivo de "quimociac". Se puso a hervir dentro de una campana bien ventilada durante 1 min. aproximadamente o hasta que se observara una disolución clara y transparente con un precipitado amarillo brillante. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró a través de papel filtro de poro fino sin cenizas (Watman #41 ashless) en un embudo "gooch". Después de filtrar el precipitado, se lavó con 50 ml de agua en el mismo embudo. Se puso

el embudo con el precipitado en la boca de un matraz Erlenmeyer de 500 ml, previamente pesado, y se tomó el papel con el precipitado para depositarlo en el matraz. Se vertieron 75 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a través del embudo para que se disolviera lo que pudiera haber quedado del precipitado en el embudo.

Se dejó hervir por 1 min, hasta que desapareciera el precipitado. Se dejó enfriar y se completó el peso a 500 g de solución. Esta solución es la que fue leída finalmente.

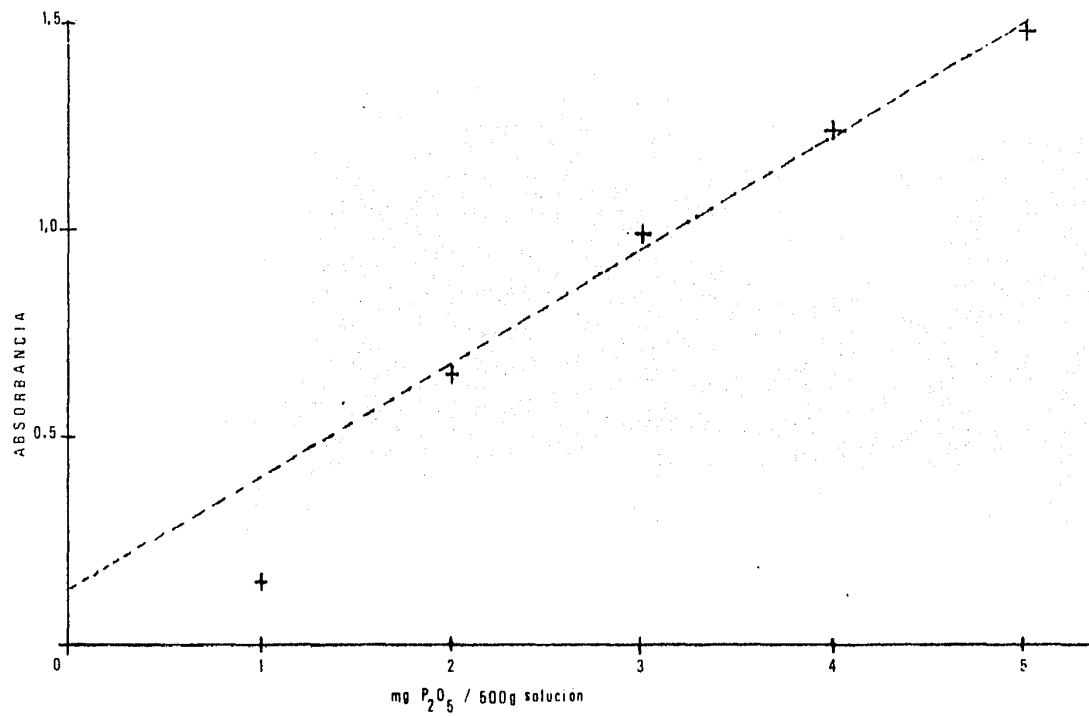
En el caso de las muestras líquidas de ácido fosfórico, se calculó a partir del porcentaje probable, la cantidad para hacer una disolución que contuviera de 1 a 5 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por ml. Para las muestras de ácido resultó ser 1 ml. Esta cantidad se puso en un matraz volumétrico de 250 ml y se aforó con agua. De esta disolución se tomó 1 ml y se le agregó 50 ml de agua y 50 ml del reactivo de "quimociac" de la misma manera que a las demás muestras. Luego se les aplicó el mismo procedimiento.

### 1.1 Preparación de la curva de calibración

Se añaden 0,1,2,3,4 y 5 ml de la solución base de  $P_2O_5$  en sendos vasos de precipitados de 250 ml para hacer disoluciones que contuvieran 0,1,2,3,4 y 5 mg de  $P_2O_5$  respectivamente.

Se diluyeron con 50 ml de agua y se les agregó 50 ml del reactivo de "quimociac". Enseguida se les aplicó el mismo procedimiento que a las muestras.

En la gráfica 1 se puede apreciar la primera curva de calibración obtenida.



GRAFICA 1

## 2.0 Resultados y discusión

Las lecturas del espectrofotómetro pueden ser obtenidas como mg de  $P_2O_5$  en 500 g de solución a partir de la curva patrón obtenida al llevar a cabo cada una de las determinaciones, y estas cantidades pueden ser convertidas a por ciento de  $P_2O_5$  mediante un factor de conversión que se deriva de la técnica al hacer las diluciones.

Para convertir los mg de  $P_2O_5$  hay que considerar que se tomó una alícuota de 2 ml de los 250 ml de la disolución que contenía 1 g de roca fosfórica disuelta. Es decir, hay que multiplicar por  $250/2 = 125$  para obtener los mg de  $P_2O_5$  en 1 g de roca fosfórica. Si se desea obtener el resultado como porcentaje, es necesario dividir entre 1000 para convertir los miligramos a gramos y multiplicar por 100. En resumen:

$$\text{mg } P_2O_5 \times 125 \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 1000 = \% P_2O_5$$

$$\text{mg } P_2O_5 \times 12.5 = \% P_2O_5$$

y por lo tanto, el factor es:  $f = 12.5$



En el caso de los ácidos analizados, hay que considerar que se tomó 1 ml del ácido y una alícuota de 1 ml también. Como los resultados se reportan como porcentaje en peso, fue necesario determinar la densidad de los ácidos. Para obtener el factor de conversión hay que dividir entre 1000 para convertir a gramos y luego, multiplicar por 100 para obtener el dato como porcentaje en peso.

En el análisis se utilizaron 4 muestras de roca y 2 muestras de ácido fosfórico producido por vía húmeda a partir de roca fosfórica:

roca 1: muestra patrón

roca 2: muestra 79132 proveniente de Marruecos

roca 3: muestra 81035 proveniente de Florida

roca 4: muestra 81064 proveniente de San Juan de  
la Costa, B.C.S.

ácido 1: producido con la roca 79132 proveniente  
de Marruecos

ácido 2: muestra 82103 proveniente de Florida

La densidad de los ácidos se determinó para poder calcular el factor de conversión.

ácido 1: densidad = 1.652 g/ml y f = 15.13

ácido 2: densidad = 1.282 g/ml y f = 19.5

Se observará que para cada una de las muestras se reportan 2 resultados: ésto es porque se obtuvieron 2 lecturas para cada muestra, pero se puede demostrar que no existe diferencia significativa mediante la prueba de la distribución t a un nivel de significancia del 5%.

A continuación se expondrán los resultados, y las comparaciones para cada una de las muestras:

-Roca 1

Determinado:           34.27 ± 1.07  
                          33.89 ± 0.81

Reportado:

Método	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Volumétrico	34.23 ± 0.17
Gravimétrico	34.08 ± 0.2
Colorimétrico	34.04 ± 0.17

Comparación de los dos resultados reportados por absorción atómica:

$$\begin{aligned}n_1 &= 4 & n_2 &= 4 \\ \bar{x}_1 &= 33.89 & \bar{x}_2 &= 34.267 \\ s_1 &= 0.80553 & s_2 &= 1.0724 \\ t_{\text{calculado}} &= 0.56053 & t_{2.5\%, 6} &= 2.447\end{aligned}$$

por lo tanto, no existe diferencia significativa.

Comparación del método de absorción atómica con respecto a cada uno de los reportados:

Método	$t_{\text{calculado}}$	$t_{2.5\%}$
Volumétrico	1.2672	2.201
Gravimétrico	0.69225	2.201
Colorimétrico	1.0311	2.021

El valor utilizado para la comparación anterior es:

$$33.89 \pm 0.81$$

Método	$t_{\text{calculado}}$	$t_{2.5\%}$
Volumétrico	0.10643	2.201
Gravimétrico	0.53154	2.201
Colorimétrico	1.2847	2.021

El valor utilizado para la comparación anterior es:

$$34.27 \pm 1.07$$

-Roca 2

Determinado:  $31.58 \pm 0.43$

$31.82 \pm 0.31$

Reportado:  $31.62 \% P_2O_5$

Comparación de los resultados obtenidos por absorción atómica:

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$\bar{x}_1 = 31.5801$$

$$\bar{x}_2 = 31.8217$$

$$s_1 = 0.42879$$

$$s_2 = 0.31455$$

$$t_{\text{calculado}} = 0.9086$$

$$t_{2.5\%, 6} = 2.447$$

Con lo anterior es posible establecer un intervalo de confianza.

$$31.32 < x < 32.32$$

con 95% de confianza.

-Roca 3

Determinado: 31.09 ± 0.85

30.70 ± 0.66

Reportado: 30.95 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Comparación de los resultados obtenidos por absorción atómica:

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$\bar{x}_1 = 31.098$$

$$\bar{x}_2 = 30.703$$

$$s_1 = 0.8525$$

$$s_2 = 0.65949$$

$$t_{\text{calculado}} = 0.73296$$

$$t_{2.5\%, 6} = 2.447$$

Se obtiene con lo anterior, un intervalo con 95% de confianza de:

$$29.65 < x < 31.74$$

-Roca 4

Determinado: 31.89 ± 0.59

30.97 ± 0.59

Reportado: 30.56 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Comparación de los dos valores obtenidos por absorción atómica:

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$\bar{x}_1 = 31.89$$

$$\bar{x}_2 = 30.9727$$

$$s_1 = 0.5973$$

$$s_2 = 0.5929$$

$$t_{\text{calculado}} = 2.1798$$

$$t_{2.5\%, 6} = 2.447$$

Con ésto se puede obtener un intervalo de 95% de confianza:

$$30.03 < x < 31.92$$

-Acido 1

Determinado:  $58.77 \pm 0.09$

$$58.89 \pm 0.19$$

Reportado:  $59.36 \% P_2O_5$

Comparación de los dos datos obtenidos por absorción atómica:

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$\bar{x}_1 = 58.7767$$

$$\bar{x}_2 = 58.8909$$

$$s_1 = 0.9303$$

$$s_2 = 0.19416$$

$$t_{\text{calculado}} = 1.0608$$

$$t_{2.5\%, 6} = 2.447$$

Con ésto se puede obtener el intervalo al 95% de confianza:

$$58.629 < x < 58.925$$

-Acido 2

Determinado: 28.63 ± 0.59

29.2 ± 0.19

Reportado: 28.48 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Comparación de los dos resultados obtenidos por absorción atómica:

$$n_1 = 3$$

$$n_2 = 3$$

$$x_1 = 28.6329$$

$$x_2 = 29.20285$$

$$s_1 = 0.59085$$

$$s_2 = 0.18995$$

$$t_{\text{calculado}} = 1.59061$$

$$t_{2.5\%, 4} = 2.776$$

Con ésto se puede calcular un intervalo de confianza al 95%:

$$27.16 < x < 30.1$$

Si existiera alguna variación o diferencia que pudiera ser considerada, sería debido a que la técnica original fue adaptada a las condiciones y limitaciones de material y equipo existentes al momento de realizar el trabajo experimental. Una de las modificaciones fue la síntesis del molibdato de sodio a partir de heptamolibdato de amonio. Los iones amonio

presentes que quedaron después de haber tratado de eliminarlos, pudieron haber influido en la precipitación y, en consecuencia, en la determinación final.

Otro detalle que habría que considerar es la etapa del filtrado. La técnica original sugiere que se haga con filtros de asbesto en soportes de porcelana. Lógicamente, ésto debe contribuir a una mejor filtración y separación del precipitado, y se trató de suplir esta deficiencia en la medida de lo posible.

Como resumen se presenta la siguiente tabla, la cual incluye todos los resultados presentados anteriormente.

<u>Muestra</u>	<u>Absorción atómica</u>	<u>Reportado</u>
Patrón	33.89 ± 0.89	34.08 ± 0.2
Roca 2	31.82 ± 0.31	31.62
Roca 3	31.09 ± 0.85	30.95
Roca 4	30.97 ± 0.59	30.56
Acido 1	58.77 ± 0.09	59.36
Acido 2	28.63 ± 0.59	28.48



CAPITULO V

CONCLUSION

Se ha podido demostrar a través de los resultados que el método propuesto es preciso y reproducible.

En el caso de la roca patrón, y debido a que con este tipo de roca la determinación es segura, se observó que los resultados obtenidos por el método de absorción atómica son consistentes con los obtenidos por los otros métodos.

Los resultados de las otras muestras también son congruentes con las cifras reportadas para cada una. Se demostró, además, que no hay variación significativa entre los resultados y que el dato reportado siempre estaba incluido en el intervalo de confianza proporcionado por el método, lo cual indica que la medición obtenida sí correspondía a la que se deseaba determinar y, por lo tanto, el método es confiable.

Se observa que en el caso de los ácidos, hubo menores variaciones en las determinaciones.

Todo lo anterior nos indica que el método puede ser conveniente para el análisis rutinario, debido al ahorro de tiempo al evitar las operaciones de secado y pesado.

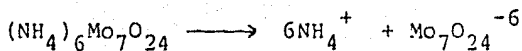
ANEXOS

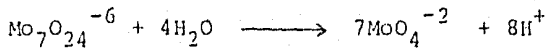
## 1.0 Reactivos

### 1) Reactivo de "quimociac" (30)

Se disuelven 70 g de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 150 ml de agua. Se disuelven 60 g de ácido cítrico en una mezcla de 85 ml de  $\text{HNO}_3$  y 150 ml de agua y se enfría. Gradualmente se le añade la disolución de molibdato a la mezcla de ácido cítrico- $\text{HNO}_3$  con agitación. Aparte, se disuelven 5 ml de quinolina sintética en una mezcla de 35 ml de  $\text{HNO}_3$  y 100 ml de agua. Se agrega lentamente esta disolución a la de molibdato-cítrico- $\text{HNO}_3$ , se mezcla y se deja reposar por 24 horas. Se filtra y luego se le agregan 280 ml de acetona, se diluye a 1 litro con agua y se mezcla. Esta disolución debe ser almacenada en botella de polietileno y al abrigo de la luz.

Debido a que no había en existencia molibdato de sodio, se procedió a prepararlo a partir de heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ). Para realizar ésto se tuvieron que considerar las reacciones siguientes:





Para poder producir el molibdato de sodio es necesario agregar al heptamolibdato de amonio la suficiente cantidad de hidróxido de sodio para hacer que escape el  $\text{NH}_4^+$  en forma de amoníaco y neutralizar los  $8\text{H}^+$  de la segunda reacción.

Se procedió a preparar 250 ml de una solución de hidróxido de sodio que contuviera 0.5786 moles/150 ml de solución, lo cual viene a ser aproximadamente 3.46 M. Esto se consiguió pesando 38.6 g de hidróxido de sodio.

Se valoró una pequeña cantidad de esta disolución con el objeto de calcular el volumen que contiene los 0.5786 moles de hidróxido de sodio y así anular la parte del hidróxido que pudiera estar carbonatada. El volumen resultante fue aproximadamente 150 ml.

A este volumen se le agregaron 51.96 g de heptamolibdato de amonio y se agitaron constantemente hasta la total disolución. Se calentó y se le burbujó nitrógeno hasta el punto en que un trozo de papel pH

húmedo colocado encima del vaso donde se burbujeaba la disolución no se tiñiera de azul.

En este momento ya habrá escapado la mayor parte del amoniaco. La disolución resultante es equivalente a los 150 ml de la solución que contienen los 70 g de molibdato de sodio.

2) Solución base de  $P_2O_5$  (29)

Esta disolución contiene 1 mg de  $P_2O_5$ /ml. Se pesan 0.9587 g de  $KH_2PO_4$  y se ponen en un matraz volumétrico de 500 ml; se agrega agua para disolver y se afora con más agua.

3) Solución de hidróxido de amonio 16 N.

2.0 Equipos y condiciones de operación

Las lecturas se hicieron con un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron, Modelo AA-6. Se utilizó una flama de óxido nitroso-acetileno a una longitud de onda de 313.4 nm y un ancho de banda de 0.2 nm.

### 3.0 Proceso de datos

#### 3.1 Métodos estadísticos (38)

Los datos de cada una de las curvas patrón fueron sometidos a un procedimiento de mínimos cuadrados para poder interpolar las lecturas obtenidas.

Después de obtener los resultados de las interpolaciones, se tomaron éstas y se promediaron para obtener una medida representativa de las lecturas que se hicieron.

A cada una de estas medidas se les sometió a una comparación para ver si su diferencia era significativa, de acuerdo con la distribución t. Se escogió este tipo de distribución debido a que el número de datos es pequeño.

#### 3.2 Programas de computadora utilizados

El programa utilizado está escrito en lenguaje BASIC para una computadora personal con 16 Kbytes de memoria.

Este programa puede ser utilizado en cualquier computadora que acepte este lenguaje con ninguna o

casi ninguna modificación. En resumen, lo que hace el programa es:

- Lectura de los datos de la curva patrón.
- Obtención de la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación.
- Lectura de los datos a interpolar.

Al mismo tiempo que se leen los datos de interpolación, se les va calculando su media aritmética y su desviación standard para los datos de lectura y para los resultados que las interpolaciones, así como para las interpolaciones expresadas en porcentaje.

Se anexa también un listado del mismo.



```

0 READ T#
20 IF T#="EOD" THEN 480
30 IF T#="P" THEN PRINT#-2,CHR$(13):GOTO 10
40 PRINT#-2,T#
50 READ N
60 GOSUB 490
70 PRINT#-2,"X","Y"
80 FOR I=1 TO N
90 PRINT"FUNTO #":I;
100 READ X,Y
110 PRINT#-2,X,Y
120 GOSUB 550
130 XY=XY+X*Y
140 NEXT I
150 D=N*X2-SX*SX
160 B=(X2*SY-SX*XY)/D
170 M=(N*XY-SX*SY)/D
180 GOSUB 580
190 C=M*DX/DY
200 PRINT#-2,"M=";M,"B=";B
210 PRINT#-2,"CURR=";C
220 READ J
230 READ F
240 FOR K=1 TO J
250 PRINT"INTERPOLACION #":K
260 GOSUB 490
270 READ N
280 PRINT#-2,"LECIURA","mg/500 g s6in","% EN PESO"
290 SP=0:FZ=0
300 FOR L=1 TO N
310 PRINT"LECIURA #":L;
320 READ Y
330 X=(Y-B)/M
340 F=X*F
350 GOSUB 550
360 SP=SP+F:FZ=FZ+F*F
370 PRINT#-2,,Y,X,F
380 NEXT L
390 MX=SX/N:MY=SY/N:MF=SP/N
400 GOSUB 580
410 DP=SOR((P2-SP*SP/N)/(N-1))
420 PRINT#-2,,STRING$(48,"-")
430 PRINT#-2,"MEDIA:",MY,MX,MP
440 PRINT#-2,"S-DEV:",DY,DX,DP
450 PRINT#-2:PRINT#-2
460 NEXT K
470 GOTO 10
480 END
490 ---LIMPIAR
500 SX=0:SY=0
510 X2=0:Y2=0
520 XY=0
530 RETURN
540 ---SUMATORIAS
550 SX=SX+X:X2=X2+X*X
560 SY=SY+Y:Y2=Y2+Y*Y
570 RETURN
580 ---DESV. STD.
590 DX=SOR((X2-SX*SX/N)/(N-1))

```

600 BY=50R(Y2-SY\*SY/N)/(N-1)  
610 RETURN  
620 DATA "MUESTRAS PATRON Y 79132"  
630 DATA 4, 2, .653, 3, .99, 4, 1.242, 5, 1.484  
640 DATA 2, 12.5  
650 DATA 4, .853, .879, .875, .896  
660 DATA 4, .819, .832, .815, .834  
670 DATA P  
680 DATA "MUESTRAS PATRON Y 79132"  
690 DATA 4, 2, .653, 3, .984, 4, 1.237, 5, 1.476  
700 DATA 2, 12.5  
710 DATA 4, .856, .874, .882, .912  
720 DATA 4, .824, .834, .820, .833  
730 DATA P  
740 DATA "MUESTRA 81035"  
750 DATA 4, 2, .475, 3, .730, 4, .964, 5, 1.208  
760 DATA 2, 12.5  
770 DATA 4, .591, .578, .609, .614  
780 DATA 3, .591, .609, .614  
790 DATA P  
800 DATA "MUESTRA 81035"  
810 DATA 4, 2, .486, 3, .732, 4, .984, 5, 1.202  
820 DATA 2, 12.5  
830 DATA 4, .594, .586, .613, .609  
840 DATA 3, .594, .613, .609  
850 DATA P  
860 DATA "MUESTRA 81064"  
870 DATA 4, 2, .476, 3, .705, 4, .953, 5, 1.168  
880 DATA 1, 12.5  
890 DATA 4, .592, .601, .609, .618  
900 DATA P  
910 DATA "MUESTRA 81064"  
920 DATA 4, 2, .473, 3, .74, 4, .963, 5, 1.182  
930 DATA 2, 12.5  
940 DATA 4, .597, .605, .610, .623  
950 DATA 3, .597, .605, .610  
960 DATA P  
970 DATA "MUESTRA ACIDU 79132"  
980 DATA 4, 2, .484, 3, .724, 4, .951, 5, 1.175  
990 DATA 1, 15.13  
1000 DATA 4, .921, .921, .924, .922  
1010 DATA P  
1020 DATA "MUESTRA ACIDU 79132"  
1030 DATA 4, 2, .489, 3, .730, 4, .954, 5, 1.179  
1040 DATA 1, 15.13  
1050 DATA 4, .926, .925, .930, .931  
1060 DATA P  
1070 DATA "MUESTRA ACIDU 82103"  
1080 DATA 4, 2, .437, 3, .657, 4, .860, 5, 1.068  
1090 DATA 2, 19.5  
1100 DATA 4, .252, .326, .337, .326  
1110 DATA 3, .326, .337, .326  
1120 DATA P  
1130 DATA "MUESTRA ACIDU 82103"  
1140 DATA 4, 2, .432, 3, .661, 4, .863, 5, 1.077  
1150 DATA 2, 19.5  
1160 DATA 4, .253, .331, .332, .328  
1170 DATA 3, .331, .332, .328  
1180 DATA P, END

BIBLIOGRAFIA

1. Mayoral, M.L. "Geología y yacimientos minerales de fosforita del área de San Juan de la Costa, B.C.S." Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1981.
2. "3er. Seminario de Beneficio de Minerales", Vol. 2, 1982.
3. "Industrialización de minerales no metálicos". Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial, 1982.
4. Cotton, F.A. and Willkinson, G. "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd. Ed. John Wiley & Sons., New York, 1972.
5. Othmer, K. "Enciclopedia de la Tecnología Química"
6. Polifos, S.A. "Folleto informativo"
7. González Ch., J.L. "Determinación de elementos traza en el ácido fosfórico por vía electroquímica". Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1984.
8. Goldshtein, M.M., Yudelevich, I.G. Zh. Anal. Khim. 31, 801, 1976.

9. Kirkbright, G.F., Johnson, H.N.  
Talanta, 20, 433, 1973.
10. Christian, G.D., Feldman, F.J.  
Anal. Chim. Acta. 40, 173, 1968.
11. Singhal, K.C., Banerjee, B.K.  
Technology (India) 5, 239, 1968.
12. Singhal, K.C., Banerjee, A.C., Banerjee, B.K.  
Technology (India) 5, 117, 1968.
13. Ramakrishna, T.V., Robinson, J.W., West, P.W.  
Anal. Chim. Acta. 36, 57, 1966.
14. Fresenius, W., Schneider, W.Z.  
Anal. Chem. 233, 181, 1966.
15. Halls, D.I., Townsend, A.  
Anal. Chim. Acta. 36, 279, 1966.
16. Pleskach, L.I., Beremzhanov, B.A., Rykov, N.A.  
Izv. AN Kaz. SSR Serv. Khim., 4, 7, 1973.
17. Zaugg, W.S., Knox, R.J.  
Anal. Chem., 38, 1759, 1966.

18. Kirkbright, G.F., Smith, A.M., West, T.S.  
Analyst. 92, 411, 1967.
19. Ramakrishna, T.V., Robinson, J.W., West, P.W.  
Anal. Chim. Acta. 45, 43, 1969.
20. Devoto, G.,  
Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. 44, 425, 1968.
21. Ishibashi, M., Tabushi, M.  
Bunseki Kagaku (Jap. Anal.) 10, 1391, 1961.
22. Paul, J., Pover, W.F.R.  
Anal. Chim. Acta. 22, 185, 1960.
23. Linden, G., Turk, S., Tarodo, B. de la Fuente.  
Chem. Anal. 53, 224, 1971.
24. Ishii D., Takeuchi, T.  
Bunseki Kagaku (Jap. Anal.) 10, 391, 1961.
25. Pessons, I.A., Dawson, B., Callahan, E., Potts  
Jr. J.T.  
Biochem. J., 119, 791, 1970.
26. Hurford, T.R., Boltz, D.F.  
Anal. Chem. 40, 379, 1968.

27. Zaugg, W.S.  
Atom. Abs. Newslett. 6, 63, 1967.
28. Kumamaru, T., Otani, J., Yamamoto, J.  
Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 429, 1967.
29. Melton, J.R., Hover, W.L., Howard, P.A., Green,  
V.S.  
J.A.O.A.C. 54, 373, 1971.
30. Manning, D.C., Slavin, S.  
Atom. Absorp. Newslett. 8, 132, 1969.
31. "Anuario de la Industria Química en 1983",  
Asociación Nacional de la Industria Química,  
A.C. 1984.
32. "La Industria Química en México". Estadísticas.  
Secretaría de Programación y Presupuesto, 1978.
33. "Perfiles Químico-Tecnológicos". Cuadernos de  
Posgrado. Facultad de Química, Vol. 1, No. 3,  
Noviembre de 1981.
34. "Manual de Procedimientos". Método de fosfomolibdato de amonio. Fertilizantes Mexicanos,  
1976.

35. "Manual de Procedimientos". Método de fosfomolibdato de quinolinio. Fertilizantes Mexicanos, 1973.
36. "Manual de Procedimientos". Método de fosfovandomolibdato. Fertilizantes Mexicanos, 1982.
37. "Official Methods of Analysis". 11th. ed., A.O.A.C. Washington, D.C. 1970.
38. Snedecor, G.W., Cochran, W.G. Statistical Methods, 6th. ed. The Iowa State Univ. Press Ames, Iowa. 1967.