

Técnica de análisis rápido de Al_2O_3 y Fe_2O_3 en rocas bauxíticas

A. MOLINA-DÍAZ^(1,2), J.M. MOLINA^(2,3), P.A. RUIZ-ORTIZ^(2,3) y J.A. VERA⁽³⁾

(1) Dpto. Química Analítica. Univ. Granada.

(2) Colegio Universitario de Jaén.

(3) Dpto. Estratigrafía y Paleontología. Univ. Granada.

RESUMEN

El método de Shapiro y Brannock (1962) se ha adaptado y modificado convenientemente para analizar Al_2O_3 y Fe_2O_3 en rocas bauxíticas con distintos contenidos en hierro, trabajando con un solo disgregado. El error debido al hierro se elimina con un factor correctivo empírico.

Palabras clave: Bauxita. Análisis químico. Al_2O_3 . Fe_2O_3 .

ABSTRACT

The Shapiro and Brannock (1962) rapid method have been adapted and modified to analyse Al_2O_3 and Fe_2O_3 from bauxitic rocks samples with different Fe content. Levels of Fe_2O_3 higher than 15% give rise to important interferences in the Al_2O_3 determination. They are removed by means of an empiric correction factor. To save time and get a noticeable swiftness in the analysis of series of samples, the Fe_2O_3 can be analyzed from the same solution. This is obtained after the sample is decomposed by fusion with NaOH. The chosen wavelengths have been 495 nm and 509 nm, respectively, to Al_2O_3 and Fe_2O_3 determination.

Key words: Bauxite. Chemical Analysis. Al_2O_3 . Fe_2O_3 .

INTRODUCCIÓN

El método clásico de análisis químico de rocas, basado en las técnicas gravimétricas, ha sido desplazado por otros esquemas rápidos de análisis que involucran técnicas que de por sí son más simples y más rápidas. Estas técnicas suponen (Jeffery y Hutchison, 1983) el empleo de métodos instrumentales de análisis en la mayoría de las determinaciones (fotometría de llama, espectrofotometría y absorción atómica, principalmente) y la descom-

posición, por separado de, generalmente, dos porciones de muestra para la determinación de los componentes habituales.

Existen diversos métodos rápidos de análisis de rocas como son los de Shapiro y Brannock (1952, 1956 y 1962); Riley (1958); Behr *et al.* (1960); Blanchet y Malaprade (1967); Roelandts y Duchesne (1968) y otros varios, como son los de Langmyhr y Graff; Ingamells; Belt, Bernas, etc. (ver Jeffery y Hutchison, 1983), que si bien presentan en algunos casos considerables variaciones en los detalles entre uno y otro método, en esencia muestran todos una gran uniformidad.

El método de Shapiro y Brannock (1962), cuya primera versión data de 1952 y que es utilizado por el U.S. Geological Survey, resulta ideal para análisis en serie de rocas complejas, habiéndose comprobado que su exactitud y precisión son muy aceptables y resultan comparables a las de los métodos clásicos (Roelandts y Duchesne, 1968; Mercey, 1956). Para muestras accidentales se recomienda efectuar los análisis por duplicado. Este método, concebido para el análisis de rocas silicatadas, carbonatadas y fosfatadas ha sido aplicado por otros autores al análisis de bauxitas (Huertas, com. pers.) y Bermejo (1974), minerales de hierro y cromitas (Bermejo, 1974).

En nuestro caso, aplicado a la determinación de Al_2O_3 en muestras de rocas bauxíticas con diferentes contenidos en hierro, el único problema que plantea es la interferencia que originan los niveles altos de Fe_2O_3 , principalmente cuando éstos son superiores al 15 %.

Presentamos en este trabajo algunas modificaciones y adaptaciones del método de Shapiro y Brannock (1962) aplicado a la determinación de Al_2O_3 y Fe_2O_3 en muestras de depósitos residuales procedentes de la meteorización de calizas, enriquecidos en óxidos de Al y especialmente en óxidos de Fe. Este método proporciona un considerable ahorro de tiempo en la determinación del Fe_2O_3 y puede suplir la carencia de técnicas instrumentales más rápidas y cómodas, aunque mucho más costosas, como es la absorción atómica, dada la amplia difusión de las técnicas espectrofotométricas en la mayor parte de los laboratorios del mundo.

No obstante, y a pesar de la amplia difusión que está alcanzando últimamente el empleo de la absorción atómica en el análisis geoquímico, ha de tenerse presente que el aluminio es uno de los elementos más difíciles de determinar por absorción atómica (Jeffery y Hatchison, 1983) ya que las condiciones de la llama son particularmente críticas, ocurren ionizaciones apreciables en llamas de alta temperatura (las usadas generalmente), ionizaciones que, además, son afectadas por la naturaleza y cantidad de los aniones presentes; los efectos interelementos, asimismo, pueden ser severos.

Por otra parte, los métodos de determinación espectrofotométrica de aluminio presentan el inconveniente de no disponer de un reactivo selectivo ya que no específico, y están basados en la obtención de lacas con ciertos compuestos orgánicos tales como aluminón, eriocromocianina R, 8-hidroxiquinoleína o rojo de Alizarina-S y están sujetos a interferencias por parte del hierro y titanio principalmente, habiendo sido objeto de numerosas críticas; pero lo cierto es que resulta necesario dedicar un gran esfuerzo al estudio de este problema antes de que la determinación del aluminio pueda hacerse tan fácil, exacta y precisa como la mayoría de los otros elementos (Jeffery y Hutchison, 1983).

El método de determinación con rojo de Alizarina-S, adoptado en el esquema de Shapiro y Brannock (1962) está basado en el trabajo original de Parked y Goddard (1950) y a pesar de los inconvenientes citados anteriormente, cuando se practica la determinación con cuidado y técnica uniforme (Bermejo, 1974) los resultados obtenidos son muy satisfactorios.

Por lo que respecta a la determinación espectrofotométrica de hierro, los dos reactivos más ampliamente usados son 1,10-fenantrolina y 2,2'-dipiridilo. Ambos forman con ión ferroso complejos de color rojo que presentan una estabilidad formidable, no requieren un control riguroso del pH del medio, muestran un excelente cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y, además, las

interferencias originadas por la presencia de otros elementos son mínimas y resultan prácticamente despreciables.

El método adoptado en el esquema de Shapiro y Brannock (1962) emplea 1,10-fenantrolina y se basa en el trabajo de Blandemer y Schaible (1944), debiéndose a Fortune y Melon (1938) el primer estudio espectrofotométrico crítico de la reacción y los factores que afectan la formación del complejo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Determinación del Al_2O_3 .

50 mg de muestra se disgregan con NaOH en crisol de níquel, se extrae con agua el fundido y se acidifica con 20 ml de HCl 1:1, llevando finalmente a 500 ml (disolución A). De esta disolución se toman 10 ml para determinar el Al_2O_3 espectrofotométricamente con rojo de alizarina S a $\text{pH} = 4,86$ (Shapiro y Brannock, 1962). Para bauxitas conteniendo entre el 24 % y 48 % de Al_2O_3 deben tomarse 5 ml y si la riqueza supera el 48 %, 2 ml de disolución. Las lecturas se realizan a 495 m.

La interferencia del hierro en la determinación de Al_2O_3 en el método original se elimina con ferricianuro y ácido tioglicólico. Sin embargo, cuando el contenido de Fe_2O_3 en la muestra alcanza el 15 % o más, la solución complejante no consigue decolorar la disolución (es decir, eliminar la interferencia) y se obtienen resultados erróneos por exceso, tanto más altos cuanto mayor es la riqueza en Fe_2O_3 y menor la de Al_2O_3 .

TABLA I. Efecto del tiempo de desarrollo del color en la determinación de 165,2 μg de Al_2O_3 con diferentes niveles de Fe_2O_3 .

TABLE I. Effect of the time of color development in the determination of 165,2 μg of Al_2O_3 with different Fe_2O_3 contents.

% Fe_2O_3	Al_2O_3 encontrado (μg)			
	t = 45 min		t = 2,30 h	
	$\lambda = 475$ nm	$\lambda = 495$ nm	$\lambda = 475$ nm	$\lambda = 495$ nm
5	170,2	169,9	168,5	168,7
10	162,3	162,7	162,7	163,8
15	164,4	164,5	163,6	164,5
30	166,4	166,6	165,6	166,3
40	166,4	166,6	165,2	165,6
50	170,2	170,6	169,3	169,8
60	165,6	165,6	164,8	164,8
75	171,0	170,9	170,1	169,8
\bar{x}	167,07	167,17	166,23	166,66
σ_{mt}	2,41	2,33	2,10	1,87
Error %	1,13	1,19	0,62	0,88

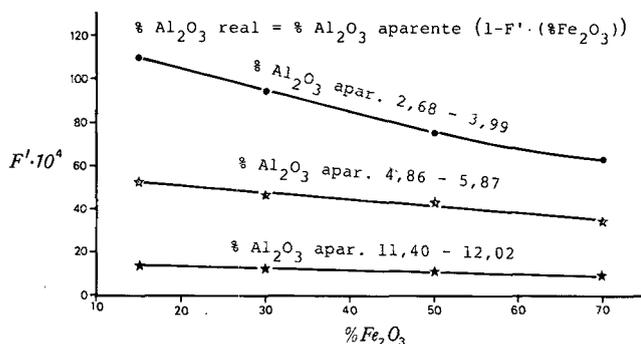


Figura 1. — Factor empírico de corrección, F' , para distintos niveles de Fe_2O_3 y diferentes contenidos aparentes de Al_2O_3 .

Figure 1. — Empiric correction factor, F' , for several contents of Fe_2O_3 and different apparent Al_2O_3 contents.

Para muestras con un 16,52 % de Al_2O_3 (por ejemplo) la interferencia del hierro es casi despreciable, pero puede minimizarse leyendo las absorbancias a 475 nm a las 2,30 horas en lugar de a los 45 minutos que recomienda el método. En la tabla I se muestran las cantidades de Al_2O_3 encontradas tras colocar en matraces de 100 ml 165,2 μg de Al_2O_3 (equivalente al 16,25 % de Al_2O_3 en la muestra) y cantidades crecientes de hierro, desde el 5 % hasta el 75 % de Fe_2O_3 en la muestra original, tomando la lectura a 475 nm (Shapiro y Brannock, 1962) y también a 495 m que es donde el complejo presenta su máximo de absorción y, por tanto, la longitud

de onda donde el método resulta más sensible. Como se observa, el error, aunque pequeño, disminuye aun más si la lectura se toma a las 2,30 horas a 475 nm.

Sin embargo, conforme el contenido de Al_2O_3 disminuye, el error crece considerablemente y no puede eliminarse con la solución complejante. Para estos casos hemos intentado una corrección empírica que ha resultado satisfactoria.

A cantidades conocidas de Al_2O_3 se añadieron cantidades crecientes de hierro, equivalentes al 15, 30, 50 y 70% de Fe_2O_3 en la muestra original. Los resultados se muestran en la tabla II, donde puede apreciarse, como anteriormente hemos dicho, que el error (por exceso) originado por el hierro es tanto mayor cuanto mayor es la riqueza en este elemento y menor la de aluminio. Estos errores vienen a ser del mismo orden a las dos longitudes de onda. Por la razón citada más arriba, preferimos trabajar a 495 nm y a esa longitud de onda proponemos la corrección empírica. Dicha corrección puede realizarse de dos maneras, según las dos fórmulas siguientes:

- a) $\% Al_2O_3 \text{ real} = \% Al_2O_3 \text{ aparente} [1 - F' \times (\% Fe_2O_3)]$
- b) $\% Al_2O_3 \text{ real} = \% Al_2O_3 \text{ aparente} - F \times (\% Fe_2O_3)$

donde F' y F son los factores de corrección por cada unidad de Fe_2O_3 , obtenidos a partir de a) y b) y los valores de la tabla II. Los valores de F' se representan en la figura 1 para los distintos niveles de Fe_2O_3 y diferentes contenidos aparentes de Al_2O_3 . En la figura 2 se representan los valores de F en función del contenido aparente de Al_2O_3 . Esta última corrección, b), resulta más cómoda de emplear que la primera.

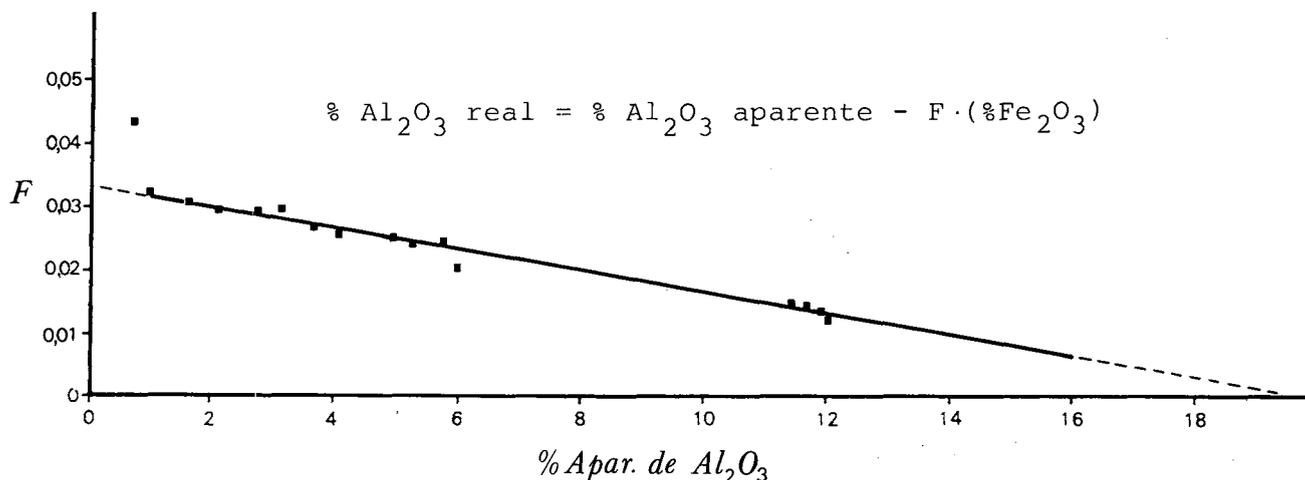


Figura 2. — Factor empírico de corrección, F , en función del contenido aparente de Al_2O_3 .

Figure 2. — Empiric correction factor, F , for different apparent contents of Al_2O_3 .

TABLA II. Efecto del Fe sobre la determinación de Al a diferentes niveles

TABLE II. Effect of Fe on the Al determination at different contents

%Al ₂ O ₃ real (puesto)	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃ aparente (hallado)		Error relativo (%)	
		λ = 475 nm	λ = 495 nm	λ = 475 nm	λ = 495 nm
0,00	15	0,55	0,65	—	—
	30	0,79	0,96	—	—
	50	1,20	1,51	—	—
	70	1,96	2,06	—	—
	\bar{x}	1,125	1,295	—	—
2,24	15	2,59	2,68	15,6	19,6
	30	3,02	3,13	34,8	39,7
	50	3,46	3,57	54,5	59,4
	70	3,90	3,99	74,1	78,1
	\bar{x}	3,243	3,343	44,78	49,24
4,48	15	4,70	4,86	4,9	8,5
	30	5,05	5,19	12,7	15,8
	50	5,61	5,70	25,2	27,2
	70	5,81	5,87	29,7	31,0
	\bar{x}	5,293	5,405	18,14	20,65
11,20	15	11,38	11,44	1,6	2,1
	30	11,54	11,62	3,0	3,8
	50	11,74	11,85	4,8	5,8
	70	11,98	12,02	6,7	7,3
	\bar{x}	11,660	11,733	4,11	4,75
22,40	15	22,40	22,40	0,00	0,00
	30	22,36	22,37	0,18	0,14
	50	22,40	22,40	0,00	0,00
	70	22,32	22,37	0,36	0,14
	\bar{x}	22,370	22,385	0,13	0,07

Si las muestras contuviesen titanio (no es nuestro caso) el método de Shapiro y Brannock contempla una corrección empírica para este elemento y en tal caso, el contenido de Al₂O₃ se vería afectado por dos correcciones, lo cual conllevaría un mayor error en su determinación, sobre todo para bajos niveles de este componente.

Determinación del Fe₂O₃

La determinación de Fe₂O₃ en el método de Shapiro y Brannock se efectúa espectrofotométricamente con 1,10-fenantrolina en el disgregado ácido obtenido al digerir la muestra con una mezcla de HF, H₂SO₄ y HNO₃ (solución B) previa reducción a Fe (II) con clorhidrato de hidroxilamina. La longitud de onda de trabajo en este método es 555 nm; sin embargo, el máximo de absorción del complejo se presenta a 509 nm. A esta longitud de onda, la absorbancia es cuatro veces mayor, pero dada

la cantidad de muestra de que se parte (unos 0,5 g) y la alícuota tomada del disgregado (5 ml de un total de 250 que constituyen la solución B), la absorbancia a 509 nm, por su alto valor estaría afectada de un gran error y ello obligaría a una doble dilución, lo que alargaría considerablemente el análisis de grandes series de muestras. Por ello, en la determinación de hierro partimos de la mitad de muestra recomendada en el método de Shapiro y Brannock (unos 0,25 g), con lo que las lecturas ya pueden interpolarse en la recta de calibrado, salvo para aquellas muestras con más del 40% de Fe₂O₃, que requieren una alícuota menor (2 ml).

La determinación de Fe y Al en dos disgregados diferentes resulta bastante laboriosa cuando se trabaja con abundante número de muestras. Si sólo se está interesado en estos dos elementos sería muy ventajoso poder trabajar con un solo disgregado. Por ello se han intentado determinar el Fe₂O₃ en la misma solución en que se mide el Al₂O₃, tomando 10-20 ml de disolución A y siguiendo el resto del procedimiento igual que en el método de Shapiro y Brannock: se reduce el Fe (III) a Fe (II) con 5 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 10%, se añaden a los 10 minutos 20 ml de 1,10-fenantrolina al 0,1% y se tampona con 10 ml de citrato sódico al 10%, pero midiendo las absorbancias a 509 nm. La curva de calibrado se construye con 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 ml de la disolución patrón de hierro, descrita en el método original (Shapiro y Brannock, 1962).

La gran ventaja de este procedimiento es el considerable ahorro de tiempo que supone el trabajar solo con una disolución (A) en lugar de tener que hacer dos disgregaciones. La cantidad de muestra de partida (unos 50 mg) es adecuada para la determinación del Fe₂O₃ en las bauxitas al medir a 509 nm, si se toman 10-20 ml de la solución A. Los resultados encontrados por este procedimiento han sido satisfactorios.

CONCLUSIONES

El método de Shapiro y Brannock puede utilizarse para la determinación de Al₂O₃ y Fe₂O₃ en muestras de rocas bauxíticas con elevados contenidos en hierro con algunas modificaciones y adaptaciones:

a) En la determinación de Al₂O₃ se modifica la longitud de onda, trabajando a 495 nm y se corrige la interferencia del hierro mediante un factor empírico.

b) La determinación de Fe₂O₃ puede efectuarse en el mismo disgregado empleado para el aluminio tomando 10 ml de éste y espectrofotometrando a 509 nm.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación 1224/84 de la CAYCIT a quien se agradece su ayuda.

BIBLIOGRAFÍA

- BEHR, A. BLANCHET, M.L. y MALAPRADE, L., 1960: Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée naturelle. *Chim. Anal.*, 42 (10): 501-507 y 42 (11): 557-561.
- BERMEJO MARTÍNEZ, F., 1974: *Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*. Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Santiago de Compostela. 1506 pp.
- BLANCHET, M.L. y MALAPRADE, L., 1967: Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée. *Chim. Anal.*, 49: 11-27.
- BLANDEMER, S.L. y SCHAIBLE, P.J., 1944: Determination of iron. A study of the o-phenantroline method. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16: 317-319.
- FORTUNE, W.B. y MELON, M.G., 1938: Determination of iron with o-phenantroline. A spectrophotometric study. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10: 60-64.
- JEFFERY, P.G. y HUTCHISON, D., 1983: *Chemical Methods of rock analysis*. Oxford. Ed. Pergamon Press. 379 pp.
- MERCEY, E.L.P., 1956: The accuracy and precision of "rapid methods" of silicate analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 9 (4): 161-173.
- PARKER, C.A. y GODDARD, A.P., 1950: The reaction of aluminium ions with alizarin-3-sulphonate with particular reference to the effect of addition of calcium ions. *Anal. Chim. Acta.*, 4: 517-535.
- RILEY, J.P., 1958: The rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chem.*, 19: 413-428.
- ROELANDS, I. y DUCHESNE, J.C., 1968: Méthode d'analyse des roches silicatées. Principe et discussion de la précision et de l'exactitude obtenues. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, 91: 159-163.
- SHAPIRO, L. y BRANNOCK, W.W., 1952: Rapid analysis of silicate rocks. *U.S. Geol. Survey. Circ.*, 165.
- SHAPIRO, L. y BRANNOCK, W.W., 1956: Rapid Analysis of silicate rocks. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1036-C.
- SHAPIRO, L. y BRANNOCK, W.W., 1962: Rapid analysis of silicate, carbonate and phosphate rocks. Contributions to Geochemistry. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1144-A.

