



**MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA**

“Dr. Antonio Núñez Jiménez”

TRABAJO DE DIPLOMA

Estudio de un método para la determinación de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto de la Empresa Ernesto Che Guevara.

Lucila Prego Cisneros

Moa, 2012

Año 54 de la Revolución



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA

“Dr. Antonio Núñez Jiménez”

TRABAJO DE DIPLOMA
EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO

Estudio de un método para la determinación de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto de la Empresa Ernesto Ché Guevara.

Autora: Lucila Prego Cisneros

Tutores: MSc. Neicis Capote Flores

MSc. Yaritza Ramírez Cruz

Moa, 2012

Año 54 de la Revolución

Pensamiento

*“...este país vivirá de la inteligencia y de las producciones
intelectuales...”*

Fidel Castro Ruz

Agradecimientos

- **A mis hijos Liennis y Lianne, por ser ellos el motivo fundamental para seguir adelante sin importar las dificultades.**
- **A mi esposo Nordiel Bombalé Rodríguez que siempre me ha apoyado en todo.**
- **Alberto Hernández Flores. Ex director del CEDINIQ que fue el de la propuesta de abrir el aula cautiva en el centro y con mucho amor llevo a cabo.**
- **A mis tutores Neicis Capote Flores y Yaritza Ramírez Cruz, por su colaboración y ayuda en la realización del trabajo de diploma.**
- **A Carmen Breff Jiménez que ha sido amiga, hermana a la hora de apoyarme.**
- **A Fidel, a la Revolución por permitir realizarme hoy como profesional.**
- **A todos los que de alguna forma tuvieron que ver en este trabajo.**

Dedicatoria

- **A mis hijos. Liennis Bombalé Prego, Lianne Bombalé Prego por ser mi motor impulsor.**
- **A la memoria de mi madre. Lucía Cisneros castillo.**
- **A mi esposo. Nordiel Bombalé Rodríguez que siempre me ha inspirado a continuar sin mirar los obstáculos.**
- **A mis hermanos, en especial a Dolores Prego Cisneros que me han apoyado siempre.**
- **A Inés Hernández Jústiz y familia Kindelán que siempre han estado presente cuando los he necesitado.**
- **A todas las personas que me quieren y desean lo mejor para mí.**

RESUMEN

El presente trabajo realiza una investigación en la Unidad de Proyecto Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ) para desarrollar un método que permita determinar la presencia de oro en muestras de sulfuro de níquel y cobalto, a través de un proceso de coprecipitación con telurio y determinación final por Absorción Atómica con Fuente Continua de Alta Resolución. Se analizaron las condiciones que influyen en el proceso. Los resultados demuestran que es posible coleccionar cuantitativamente el oro y que la determinación final por absorción atómica permite obtener una exactitud adecuada en las longitudes de onda seleccionadas.

La aplicación práctica del método desarrollado, evidencia que la muestra de sulfuro de níquel y cobalto estudiada presenta contenidos de oro en un rango de concentración de 1-4 g/t.

ABSTRACT

In the present work an investigation into the Laboratory Project Unit of the Nickel Research Center (CEDINIQ) was conducted to develop a method that allows us to determine the gold presence in nickel and cobalt sulphide samples through a process of coprecipitation with tellurium and final determination by atomic absorption with continuous high resolution source. The conditions influencing the process were analysed. The results show that it is possible to quantitatively collect gold and final determination by atomic absorption enables an adequate accuracy at the studied selected. The practical application of the developed method, evidence that the nickel and cobalt sulphide sample presents gold content in a range of 1-4 g/t.

INDICE

	INTRODUCCIÓN.....	1
	CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
1.1	Antecedentes de la investigación.....	4
1.2	Aspectos generales acerca de los metales del grupo del platino.....	5
1.3	Propiedades químicas de los metales preciosos.....	8
1.4	Propiedades del oro.....	9
1.5	Métodos utilizados para separar metales nobles.....	11
1.5.1	Ensayo al fuego.....	11
1.5.2	Cementación.....	12
1.5.3	Precipitación.....	12
1.6	Aplicación de la Absorción Atómica (A.A) en el análisis de oro.....	17
1.7	Otros métodos encontrados usados como alternativos.....	19
1.8	Métodos que han sido empleados en Cuba para el análisis de oro.....	19
	CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
2.1	Selección y preparación de la muestra.....	23
2.2	Materiales y Equipos utilizados en la investigación.....	24
2.2.1	Materiales.....	24
2.2.2	Equipos.....	25
2.3	Reactivos.....	29
2.4	Metodología de Experimentación.....	29
2.4.1	Digestión de la muestra.....	29
2.4.2	Coprecipitación del oro con una solución de telurio.....	29

2.4.3	Determinación final del contenido de oro mediante la técnica de A.A....	30
	CAPÍTULO 3: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	33
3.1	Resultados de la determinación de oro por Absorción Atómica.....	33
3.2	Evaluación de la exactitud del método.....	35
3.3	Resultados del análisis de oro por el método propuesto.....	42
3.4	Resultados de prueba de determinación directa de oro sin separación en una muestra de sulfuro previa calcinación.....	44
3.5	Finalmente se logra sistematizar un método para determinar oro en los sulfuros de níquel y cobalto el cual se describe a continuación.....	45
	CONCLUSIONES.....	48
	RECOMENDACIONES.....	49
	BIBLIOGRAFIA	

INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de oro se agotan rápidamente por la avidez e intensidad con que se explotan, debido a los altos precios en el mercado. La mayor parte del oro de los criaderos auríferos se halla al estado de metal libre, finamente dividido y además cierta cantidad se encuentra en los sulfuros, pirita, también formando parte de compuestos como los teluridos de plata y oro. También se le encuentra como producto derivado de otras industrias manufacturadas, como la del cobre, estaño y cinc.

Los metales preciosos tienen un precio elevado y una importancia estratégica que ha llevado a un creciente interés en el desarrollo de métodos para determinar, separar, concentrar y purificar estos metales. El continuo incremento en los precios del oro tiene como resultado un interés creciente en la recuperación de este metal a partir de fuentes secundarias por lo cual se hace necesario también el desarrollo de procedimientos analíticos aplicables a muestras que contienen el metal a niveles de trazas. Dado el elevado valor de los metales preciosos y su presencia a muy bajas concentraciones se requiere una gran precisión y sensibilidad en la determinación de éstos.

En este sentido, la química relacionada con el análisis de los metales nobles ofrece potencialmente un gran campo para la investigación, tanto desde el punto de vista básico como aplicado. La investigación en química analítica en el área de los metales preciosos puede contribuir asimismo a la eficiencia de los procesos de extracción industrial y de purificación de estos metales. Esto es particularmente válido en el caso de los procedimientos industriales que implican separaciones por vía húmeda.

Los problemas que presentan la determinación, separación y purificación de los metales preciosos son manifiestos debido a que unido a la compleja química de estos metales está el hecho de que normalmente las disoluciones a tratar tienen una composición ampliamente variada y un gran número de impurezas.

En química analítica existen prácticas que permiten concentrar los metales del grupo del platino mediante la fusión con azufre y compuestos de níquel para obtener un sulfuro de níquel que concentra dichos metales contenidos en muestras geológicas.

El proceso de las plantas “René Ramos Latour” y “Ernesto Che Guevara” está basado en la lixiviación carbonato-amoniaca con el fin de lograr una separación de cobalto, para elevar la calidad de los productos finales: óxido y sinter de níquel. El licor de cobalto se purifica, previo a la separación del carbonato de níquel tratando la solución con hidrosulfuro de amonio o sulfhidrato de sodio en determinadas condiciones para lograr una precipitación selectiva del cobalto y no significativa del níquel, en forma de sulfuro de níquel más cobalto que en el argot industrial, se conocen como sulfuros mixtos. Considerando estos aspectos existe una posibilidad real de que si en el mineral laterítico se encuentran pequeñas cantidades de metales del grupo del platino incluyendo el oro, este sea concentrado en este producto de modo preferencial.

Conociendo la existencia de varios métodos empleados para la determinación del oro en minerales en este trabajo plantea como:

Situación Problemática

La necesidad de un método para determinar la presencia de oro en los concentrados de sulfuros mixtos de níquel y cobalto obtenidos en el proceso carbonato amoniacal de extracción de níquel a partir de los minerales lateríticos.

Problema Científico

Inexistencia de un método analítico para determinar la presencia de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto.

Hipótesis Científica

Implantar una técnica analítica para la determinación de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto permitirá abundar en las características de este producto.

De aquí el **Objeto de estudio es** el contenido de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto.

Campo de acción: Los métodos de ensayo para determinación de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto en la unidad de proyecto laboratorio (UPL) de análisis químico del CEDINIQ.

Objetivo General

Establecer una técnica para el análisis de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto.

Objetivo Específico

- Estudiar los métodos existentes en la literatura para la determinación de oro.
- Establecer una técnica para la determinación de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN

La realización de este capítulo se basa en el estudio de la información encontrada en la literatura la cual ayuda a resumir los aspectos más importantes de los metales del grupo del platino y los métodos que sirven para el análisis de los contenidos de oro en el estudio de diferentes tipos de muestras.

Bajo la denominación de metales preciosos (PM, "Precious Metals") o metales nobles se agrupan los seis elementos del grupo del platino (PGM, "Platinum Group of Metals"), rutenio, rodio, paladio, platino, osmio e iridio; junto con oro y plata. Según Consul A.M la presencia de algunos de estos elementos en depósitos naturales asociados con elementos tales como el cobre, hierro, níquel y cromo ha despertado un gran interés por conocer su presencia en los minerales lateríticos cubanos ubicados en los macizos ultra básicos de la costa nororiental donde existen reportes que demuestran presencia de estos materiales con una concentración de $2 \cdot 10^{-5}$ % asociado a las rocas de tipo gabros, dunitas y piroxenos.

1.1 Antecedentes de la investigación

Algunos investigadores desde hace varios años han realizado estudios para la determinación del oro, mediante diferentes técnicas: (Elson et al., 2001; Kazunori et al., 1986), realizaron el ensayo al fuego con sulfuro de níquel acoplado a la coprecipitación con telurio y plata y sus variantes usando ablación laser in situ para analizar el botón de sulfuro de níquel (NiS). Se ha encontrado que este es un método efectivo para extraer metales preciosos de matrices difíciles de manejar, es efectivo para platino, rodio, paladio, rutenio y oro especialmente y puede sustituir la colección sobre plomo. Las muestras deben ser molidas a -200 mesh para lograr los mejores resultados y usar tamaños de muestras de 5 - 10 g.

(Enzweiler et al., 1995) mediante la fusión de muestras pulverizadas con mezcla fundente oxidante (Na_2O_2), luego del ataque preliminar con ácidos y la separación de la

sílice y coprecipitación con telurio, determinó oro. (Enzweiler., Potts, 1995) utilizaron la misma variante pero usando además del Telurio el Selenio o digestión con microondas. (Gueddari et al., 1996) utilizó la disolución con agua regia en tubos cerrados y separación de los metales del grupo del platino por columnas de intercambio de aniones. Por su parte (Jordanova) utilizó variantes que incluyen la extracción por solventes del osmio.

Cada método tiene sus fortalezas y debilidades y son ampliamente discutidos en la literatura. Los métodos de la fusión y la disolución con agua regia dan bajos niveles en los blancos y el de fusión no da buena reproducibilidad externa especialmente para tamaños de partículas gruesos

El ensayo al fuego con NiS presenta limitaciones que incluyen altos niveles del blanco para ICP-MS los cuales alcanzan algunas veces niveles de cientos de pico gramos para varios elementos (Ru, Pt, Pd) y Au (Kazunori et al., 1986) además pérdidas de OsO₄ y volatilización de algunos elementos como paladio y como cloruros durante la disolución del botón de NiS en HCl; también pueden tenerse recobrados pobres (< 90%) de algunos elementos debido a una colección insuficiente en el NiS o una separación incompleta por la coprecipitación en el Te.

Sin embargo este método tiene la ventaja de que permite una descomposición muy eficiente de los silicatos y cromitas en muestras pulverizadas de gran tamaño usualmente 15 – 20 g) así como la disolución de todos los metales del grupo del platino (Fernández et al., 1986).

Según lo planteado anteriormente se puede observar que el ensayo al fuego de sulfuro de níquel acoplado a la coprecipitación con telurio se ha empleado ampliamente para la determinación de los metales del grupo del platino y el oro en una gran variedad de materiales geológicos.

1.2 Aspectos generales acerca de los metales del grupo del platino.

(NS.01.17.01) La propiedad común de todos estos metales es el carácter noble de los mismos debido a su pasividad ante los reactivos químicos. Sin embargo, y como será

comentado más adelante, el calificativo de "nobleza" para estos metales debe ser matizado y no es aplicable en igual grado a todos los elementos citados. Estos metales son elementos escasos; el platino es el más común de los PGM con una abundancia en la corteza terrestre de aproximadamente 10^{-6} %, mientras que los otros tienen abundancias del orden del 10^{-7} %. En el caso del oro y la plata estos valores son aproximadamente de 0,004 y 0,1 ppm respectivamente. Sus características físicas, aplicaciones tanto tecnológicas como ornamentales y escasez, hacen que los metales preciosos tengan un elevado precio, lo que ha impulsado el estudio y la explotación de procesos para su recuperación.

Los metales del grupo del platino, que se incluyen en el grupo de los elementos de transición, tienen un comportamiento químico que difiere de los otros elementos del grupo VIII, Fe, Co y Ni. Las propiedades metálicas son tales que sugieren una clasificación por pares: Ru/Os, Rh/Ir, Pd/Pt. Estos elementos se acostumbra a subdividir a su vez en dos grupos diferentes, metales del grupo del platino primarios, que comprende el platino y el paladio; mientras que los restantes elementos del grupo forman los PGM secundarios. Esta clasificación proviene del hecho de que en los métodos convencionales de la hidrometalurgia, el tratamiento de los concentrados de metales preciosos se realiza mediante una lixiviación con agua regia, que da como resultado una primera separación en una parte soluble y un residuo insoluble. Los metales solubles son el oro y los metales del grupo del platino primarios y los insolubles la plata y los PGM secundarios.

Algunos de los minerales de mayor interés económico en los que se encuentran los metales preciosos son: Esperrita (PtAs_2), Argentita (Ag_2S), pirargirita (Ag_3SbS_2), plata córnea (AgCl), proustita (Ag_3AsS_3) y telururos de Au como calaverita y silvanita conteniendo plata (Ag) en proporciones variables.

Los metales nobles se encuentran tanto en depósitos secundarios como primarios. Los depósitos primarios están generalmente asociados con menas sulfuradas de Ni-Cu. También se encuentran como metales nativos, a menudo como aleaciones. En general

las concentraciones de los metales nobles son del orden de g/t y se requiere una primera concentración mineral mediante flotación u otros métodos.

Específicamente el oro se encuentra en estado nativo comúnmente en venas y filones de cuarzo, también se encuentra en placeres y depósitos aluviales de corrientes antiguas y modernas en los cuales frecuentemente contiene plata en pequeñas proporciones así como otros metales.

Además se puede encontrar el oro en otros minerales como producto secundario, con las especies de cobre, plata, plomo, arsénico y antimonio. Asociado a la pirita y a la arsenopirita, se presenta como solución sólida y en partículas finas, se encuentra además como ampolla de inclusiones, micro venillas, rellenos de intersticios, reemplazamientos etc.

Metales preciosos como oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), paladio (Pd) y rutenio (Ru) tienen una importante aplicación en la industria electrónica (contactos en circuitos impresos, relés telefónicos, etc.). La producción de estos está concentrada en unos pocos países: Canadá, Sudáfrica, Rusia, Alaska, Australia, Etiopía, Sierra Leona y Japón principalmente.

La belleza y rareza del oro ha llevado a su uso en joyería y acuñe de monedas y como estándar para los sistemas monetarios de todo el mundo.

Debido a que es un metal blando, el oro empleado en joyería se encuentra generalmente aleado con cobre, plata, níquel, paladio o platino. El término quilate se usa para expresar su pureza, siendo 24 quilates el oro puro.

El oro se utiliza también en odontología, en cristalería y en la industria química. La elevada conductividad térmica y eléctrica de este metal determina su uso en electrónica.

El oro ejerce funciones críticas en comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones de reacción y otros muchos productos.

Su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación ha permitido un amplio uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia.

Como la plata, el oro puede formar fuertes amalgamas con el mercurio que a veces se emplea en empastes dentales.

El oro coloidal (nanopartículas de oro) es una solución intensamente coloreada que se está estudiando en muchos laboratorios con fines médicos y biológicos. También es la forma empleada como pintura dorada en cerámicas.

El ácido cloro áurico se emplea en fotografía.

El isótopo de oro Au^{198} con un periodo de semidesintegración de 27 días, se emplea en algunos tratamientos de cáncer y otras enfermedades.

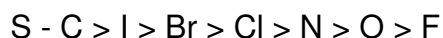
Se emplea además como recubrimiento de materiales biológicos permitiendo ser visto a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) y como recubrimiento protector en muchos satélites debido a que es un buen reflector de la luz infrarroja.

1.3 Propiedades químicas de los metales preciosos

(Hidalgo., 1991) Aunque existen importantes características diferenciales en la química de los distintos metales preciosos (principalmente entre la plata, el oro y los PGM y) se presenta en este punto una visión general de los aspectos principales de la química de todos los metales preciosos, incidiendo especialmente en aquellas propiedades que tienen consecuencias más importantes en los procedimientos analíticos, de separación y purificación de estos metales.

Los metales del grupo del platino, junto al oro y plata se caracterizan en general por su relativa elevada resistencia al ataque mediante reactivos acuosos, frente a los metales base que son fácilmente atacados, por lo que se agrupan bajo el término de "metales nobles". La química de estos elementos tiene algunas características comunes, pero existen sin embargo amplias variaciones.

Los metales preciosos en sus estados de oxidación más frecuentes tienden a formar los complejos más estables con ligandos que contienen átomos donadores "soft" (TÜ-enlazantes). La estabilidad de los complejos sigue aproximadamente el orden:



Este orden no implica una sustitución rápida de ligandos en la secuencia anterior, pero significa que aquellos que están más a la derecha en el orden no sustituyen a los situados al principio cuando la concentración de los dos ligandos es aproximadamente igual. La coordinación con ligandos conteniendo azufre es particularmente muy estable.

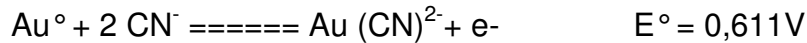
1.4 Propiedades del oro

(Kontas., 1993) El oro es un metal amarillo, blando, el más dúctil y maleable de todos los metales, buen conductor del calor y la electricidad, es considerado el metal más noble, es el único que no es atacado por oxígeno o azufre a cualquier temperatura. Tiene una alta resistencia a la alteración ante agentes químicos por calor, humedad y la mayoría de los agentes corrosivos por tanto no se oxida, lo cual lo hace un metal muy duradero. Nunca pierde su brillo y su color es permanente. Reacciona, sin embargo, a temperatura elevada con todos los halógenos, de éstos el bromo (Br_2) es el más reactivo y ataca al oro incluso a temperatura ambiente. La reacción con cloro (Cl_2) tiene un interés especial debido a su aplicación en el refinado del metal.

El oro se disuelve en disoluciones acuosas conteniendo un buen ligando y un agente oxidante, siendo necesarias ambas propiedades a la vez. Así, el oro no se disuelve apreciablemente en ácido clorhídrico (HCl) o ácido nítrico (HNO_3), pero sí lo hace en agua regia para dar ácido tetracloroáurico. De forma similar, el oro es atacado por HCl en presencia de hipoclorito ó Fe (III) como oxidantes. La disolución del metal en medio cianuro con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante es otro ejemplo de este efecto. Con los demás metales forma aleaciones y con el mercurio amalgama.

El oro existe en disolución en los estados de oxidación +1 y +3, siempre en forma de complejos, aunque los compuestos de oro son fácilmente reducibles a metal.

El estado de oxidación +3 produce especies que son generalmente más estables que las del estado de oxidación +1, por ejemplo, complejos con haluros (AuClF AuBr/F) y SCN (Au (SCN)₄). Una excepción es el complejo muy estable de Au(I) con cianuro, que hace posible la oxidación del metal en uno de los procesos clásicos de lixiviación de menas conteniendo Au y Ag:



La fusión con hidróxido de sodio (NaOH) anhidro da un producto de corrosión que es difícilmente soluble, el hidróxido de potasio (KOH) sin embargo, da lugar a un aurato soluble.

El hecho más destacado de la química de los metales preciosos y del oro en disolución, y a diferencia de los metales comunes, es su gran tendencia a formar complejos solubles. La mayor parte de los metales nobles prácticamente no forman cationes simples o acuocomplejos como [Ni (H₂O)₆]²⁺ sino complejos de coordinación con una gran variedad de ligandos; estos compuestos son generalmente más estables que los de los metales base de transición.

En operaciones analíticas y en procesos de purificación de los metales preciosos las especies más importantes y frecuentes son los halocomplejos. La disolución de estos metales en la mayoría de los procesos implica el uso de HCl, en estas condiciones los metales nobles se encuentran en disolución como cloro complejos.

El ion dicianoaurato [Au (CN)₂]⁻ de gran importancia metalúrgica se forma con facilidad cuando se hace reaccionar oro con disoluciones de cianuros en presencia de aire o agua oxigenada. El Au (+3) es d⁸ e isoelectrónico con Pt (+2), teniendo sus complejos preferencia por la geometría plana cuadrada. La disolución de oro en agua regia o de Au₂O₃ en ácido clorhídrico concentrado nos da el ion tetracloroaurato (III), [AuCl₄]⁻, que se usa como "oro líquido" para decorar cerámicas y vidrios, ya que cuando se calienta nos deja una película de oro. La evaporación de estas disoluciones nos dan cristales amarillos de (H₃O)[AuCl₄].3H₂O; las disoluciones acuosas de esta sal genera un medio fuertemente ácido. Este anión tetracloroaurato (III), [AuCl₄]⁻, se hidroliza fácilmente.

Por otro lado se conocen cationes complejos con amoníaco, aminas, piridina y con ligandos quelatos como etilendiamina: $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ y $[\text{AuCl}_2(\text{py})_2]^+$. En el complejo $[\text{AuCl}_2(\text{en})_2]^+$ tenemos una coordinación rara para el Au (+3) en un entorno octaédrico distorsionado.

1.5 Métodos utilizados para separar metales nobles

(Sun et al., 1993) Debido a que el oro es relativamente inerte, se suele encontrar como metal, a veces como pepitas grandes, pero generalmente se encuentra en pequeñas inclusiones en algunos minerales, vetas de cuarzo, pizarra, rocas metamórficas y depósitos aluviales originados de estas fuentes. El oro está ampliamente distribuido y a menudo se encuentra asociado a los minerales cuarzo y pirita, y se combina con telurio en los minerales calaverita, silvanita y otros. Sudáfrica es el principal productor de oro cubriendo aproximadamente dos tercios de la demanda global. Los romanos extraían mucho oro de las minas españolas, pero hoy en día muchas de las minas de este país están agotadas.

Hay una gran cantidad de oro en los mares y océanos, siendo su concentración de entre 0,1 mg /kg y 2 mg/kg, pero en este caso no hay ningún método rentable para obtenerlo.

A continuación se hace una breve exposición de los métodos utilizados para separar metales nobles, que se aplican tanto en procesos de recuperación y purificación de los metales como desde el punto de vista analítico. Así, alguna de las separaciones más utilizadas se basa en métodos propuestos a principios del siglo XX. (Lorand., 2002)

1.5.1 Ensayo al fuego

Estos métodos son usados para aislar pequeñas cantidades de metales nobles a partir de menas muy concentradas. La muestra finamente pulverizada se funde con el óxido de un metal colector, bórax, sosa, silicio y un reductor orgánico (grafito). El óxido de plomo (PbO) es el más utilizado. Durante la fusión se forman gotas muy pequeñas del

metal colector y los metales nobles (en particular Pt, Pd, Au y Ag) se disuelven en el plomo que queda en el fondo como fase más pesada. La aleación que resulta se separa mecánicamente del resto y se coloca en un crisol de material refractario (copela), en las paredes del cual queda adsorbido el plomo como PbO formándose un botón de aleación de los metales nobles.

Otros colectores alternativos adecuados son Fe, Ni, Cu, Sn ó aleaciones de éstos. En estos casos los metales nobles se aíslan de los colectores mediante métodos por vía húmeda después de la disolución de la aleación en ácidos.

1.5.2 Cementación

La cementación es una forma particular de precipitación que consiste en la reducción de los metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ir y Au) mediante la utilización de metales menos nobles como cinc (Zn), magnesio (Mg), hierro (Fe) y cobre (Cu). El selenio (Se) y el telurio (Te) son colectores adecuados para trazas. El Te permite precipitar cuantitativamente al paladio (Pd) y al platino (Pt) mientras que el rodio (Rh) e iridio (Ir) permanecen en disolución. Esta técnica es empleada en hidrometalurgia para tratar soluciones diluidas procedentes del procesado de menas de Cu, Au y Ag. Para la separación de plata y oro estos metales son precipitados de la solución de cianuro mediante cementación sobre polvo de zinc (proceso "Merrill-Growe").

1.5.3 Precipitación

Prácticamente todos los esquemas convencionales de separación y determinación de los metales preciosos implican una separación de Ag como el cloruro insoluble. En la disolución se procede a la separación inicial de Ru y Os mediante destilación gracias a la volatilidad de sus tetra óxidos, seguida de la separación sucesiva de Au, Pd y Pt.

En algunos aspectos la reducción mediante ácido oxálico es recomendada como el método más adecuado para precipitar el Au en presencia de otros metales nobles. El oro obtenido de esta forma está finamente dividido, lo que en ocasiones hace difícil la filtración cuantitativa, una dificultad adicional es la tendencia del Pd a coprecipitar.

Otros reactivos precipitantes para el oro son el ácido fórmico, la hidroquinona y las sales ferrosas, estas últimas muy utilizadas en los procesos hidrometalúrgicos.

En específico los procesos fundamentales de obtención de oro son:

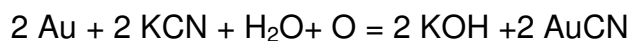
Por amalgamación. Se trituran y lavan los minerales, luego se tratan por mercurio, que forman amalgama, y por destilación se separa después.

Por Cloruración. Con los minerales que llevan arsénico primero se tuestan y luego se tratan por una corriente de cloro, dando cloruro áurico, finalmente se trata este producto con una sal ferrosa (Verbigracia FeSO_4) que reduce el oro dejándolo en libertad.



Por cianuración. El oro se extrae por lixiviación con cianuro. El uso del cianuro facilita la oxidación del oro formándose $\text{Au} (\text{CN})_2^{2-}$ en la disolución. Para separar el oro se vuelve a reducir empleando, por ejemplo, zinc. Se ha intentado reemplazar el cianuro por algún otro ligando debido a los problemas medioambientales que genera, pero o no son rentables o son tóxicos. En la actualidad hay miles de comunidades en todo el mundo en lucha contra compañías mineras por la defensa de sus formas de vida tradicionales y contra los impactos sociales, económicos y medioambientales que la actividad minera de extracción de oro por lixiviación con cianuro genera en su entorno.

El mineral finamente dividido, se trata por cianuro potásico, en presencia del aire, y se obtiene cianuro auroso.



Como los metales preciosos pueden provenir de fuentes primarias como fangos anódicos de Cu, metales preciosos usados y de una gran variedad de residuos conteniendo PM y que son una fuente importante de metales nobles recuperables. (Ej. Catalizadores agotados, componentes electrónicos) en este caso, los procedimientos para la separación de estos elementos son complicados; aunque la mayor parte de las separaciones convencionales implican precipitaciones clásicas, algunos procedimientos de extracción con disolvente ó de intercambio iónico son utilizados.

Los métodos de separación están integrados en muchos casos en los procedimientos analíticos de los metales, particularmente en el caso de la extracción líquido-líquido acoplada a métodos colorimétricos.

La determinación de los metales preciosos tiene asociados dos problemas principales:

- las interferencias del medio de la muestra
- los bajos niveles de concentración.

Numerosos procesos de extracción líquido-líquido han sido usados con finalidad analítica para oro. La mayoría de los métodos espectrofotométricos recientes se basan en la formación de pares iónicos con colorantes, generalmente ditizona, rodamina ó azul de metileno; y su extracción posterior. El enfoque a la hora de analizar la analítica de los metales del grupo del platino y del oro hay que dirigirlo en dos sentidos: Los métodos de separación y los métodos de concentración y determinación.

Las técnicas analíticas instrumentales como espectrometría de absorción atómica, espectrometría de ICP, espectrometría de fluorescencia de rayos X, análisis por activación neutrónica y los métodos electroquímicos, aunque tienen una elevada sensibilidad, no están exentos de interferencias de matriz, por lo que a menudo requieren un método de concentración previo. En este sentido, los procesos de separación juegan un papel muy importante en el tratamiento de la muestra.

Otras técnicas como la polarografía, coulometría, fluorimetría, espectroscopia de fluorescencia de rayos X, espectrometría de masas y análisis por activación neutrónica son técnicas menos comunes.

La espectrofotometría es con diferencia la técnica que cuenta con un mayor número de métodos para los metales nobles.

Métodos de separación generales de determinación

- **Separaciones cromatográficas**

Aunque las técnicas cromatográficas, particularmente cuando están integradas con otros métodos de separación, como los ensayos al fuego o el intercambio iónico, permiten conseguir unos métodos relativamente simples y precisos de determinación de los metales nobles; los métodos cromatográficos no han encontrado una amplia aplicación en la química analítica de estos elementos.

Los métodos basados en cromatografía sobre papel y electrocromatografía en papel son quizás los de mayor importancia. Se ha descrito asimismo la separación los metales del grupo del platino mediante cromatografía de partición inversa sobre papel impregnado con tributilfosfato (TBP). También es posible la separación de estos elementos por cromatografía de gases de los trifluoroacetatos volátiles, así como la separación de complejos cianurados de Ag, Au y diferentes metales base (Fe, Co, Ni) mediante Cromotografía Liquida de Alta Resolucion (HPLC).

- **Intercambio iónico**

Se han descrito en la bibliografía métodos de separación mediante intercambio iónico para la mayor parte de los metales nobles, basados en las diferencias en la afinidad de los clorocomplejos, por otra parte muy similar, por una resina determinada; o bien en la utilización de disoluciones de distinta composición para la elución de los metales.

Quizás el campo de aplicación más importante de la técnica de intercambio iónico es la separación de los metales base asociados en las menas, concentrados y aleaciones. Estos métodos son muy rápidos y permiten la concentración de los metales preciosos y su separación de una gran variedad de otros iones.

- **Extracción líquido-líquido**

La extracción líquido-líquido ha desempeñado siempre un papel importante en química analítica y es ampliamente usada para la separación de los metales nobles.

Se ha utilizado una gran variedad de procedimientos de extracción para separaciones selectivas de complejos de estos metales como paso previo a su determinación espectrofotométrica.

Una de las ventajas esenciales de los métodos de extracción es que un gran número de compuestos son potencialmente aplicables como extractantes.

En los últimos años se ha producido un importante aumento en el desarrollo de esquemas y reactivos para la separación de los metales nobles mediante extracción líquido-líquido. Por la conocida afinidad de estos metales por ligandos que contienen S y N como átomos donadores se han propuesto como nuevos reactivos extractantes selectivos 2-mercaptobenzotiazol, difeniltiourea, N-óxidos heterocíclicos y otros reactivos como N,N-dialquil-N'-benzoiltioureas y ditiocarboxilatos.

Existen muchas posibilidades de conseguir la separación selectiva de un metal dado eligiendo adecuadamente la composición de las fases (reactivo extractante, disolvente orgánico, modificadores, agentes sinérgicos o antagónicos, catalizadores o inhibidores).

La extracción mediante disolventes solvatantes, típicamente cetonas y éteres, es la forma más utilizada para la separación del oro del resto de los metales preciosos. El complejo AuCLF es extraído comúnmente en metilisobutilcetona (MIBK) ó dibutilcarbitol (DBC). Otros disolventes conteniendo oxígeno como óxido de mesitilo o éter diisopropílico han sido también empleados.

Estas posibilidades, prácticamente ilimitadas en los procedimientos analíticos, son menores en el desarrollo de procesos de separación a escala industrial.

En los últimos tiempos el interés por encontrar métodos mas rápidos y menos costosos para analizar los metales preciosos entre y el oro en especial se mantiene en el centro de las investigaciones de muchos investigadores.

El método de ensayo al fuego se mantiene como el método estándar para las transacciones comerciales aún cuando es muy antiguo se mantiene con sus particularidades y cierto misterio alrededor del mismo y existe mucha literatura acerca del tema y la Organización Internacional Americana sobre Materiales Estandars (ASTM) ha introducido una metodología unificada para algunos materiales como son:

- ASTM E1335 Standard Test Method for determination of gold in Bullion by Cupellation

- ISO 11426 Determination of gold in gold jewelry alloys - Cupellation method (fire assay)

Por otra parte en los últimos 10 años se han publicado varios procedimientos para el análisis de los elementos del grupo del platino incluyendo el oro (A).

1.6 Aplicación de la Absorción Atómica (A.A) en el análisis de oro

La espectrometría de absorción atómica es una técnica analítica que se emplea para la determinación de metales, donde un elemento es atomizado para conocer su absorción selección y medida de su espectro de absorción por un rayo de luz de longitud de onda adecuada procedente de un emisor de intensidad constante por un medio compuesto por átomos del elemento a determinar llamado analito.

En esencia el equipo de absorción atómica consta de tres partes que son:

- Una fuente de emisión.
- Un medio para la obtención de átomos libres.
- Un sistema para medir el grado de absorción de la radiación.

Se llaman interferencias a la influencia que ejerce uno o más elementos presentes en la muestra sobre el elemento que se pretende analizar. La clasificación de los distintos tipos de interferencias se muestra a continuación:

- Interferencias físicas: efectos causados por las propiedades físicas de la muestra en disolución.
- Interferencias espectrales: producidas por radiaciones que alcanzan al detector a una longitud de onda muy próxima del elemento que se investiga.
- Interferencias químicas: influencias que ejercen unos elementos sobre otros por formar entre ambos compuestos estables.
- Interferencias por efectos de matriz: debidas a la influencia que tiene el entorno que rodea a los átomos en estado fundamental que se pretende analizar.
- Interferencias por absorción inespecíficas: se presenta un aumento de la señal originado por la dispersión de las radiaciones de la lámpara.

- Interferencias por ionización: debida a que la parte de los átomos pasan al estado excitado.

Para evitar al máximo estas interferencias habrá que optimizar el equipo eligiendo las condiciones más adecuadas para cada elemento.

Aplicaciones

- Análisis de vidrios
- Trazas de muestras geológicas, biológicas, metalúrgicas, cementos, aceites para maquinarias, sedimentos marinos, farmacéuticos y atmosféricos
- Composición elemental

Esta es una de las técnicas instrumentales mas empleadas en la determinación final de oro en diferentes tipos de soluciones. Las líneas analíticas para su posible observación absorción atómica son:

Longitud de onda (nm)	Sensibilidad (mg/L)
242,79	0,3
267,59	1,3
274,83	250
312,28	240

La línea 2428 A en slit 0,7 es sensible a 40 mg/mL.

Se han reportado en esta técnica interferencias de diferentes tipos para la determinación de oro entre ellas:

- El hierro interfiere en llama de baja temperatura.
- En llama aire acetileno no se manifiesta hasta 200 mg/ml de Pt y Pd una alteración de la señal de 20mg /mL de Au.

- Se observa una pequeña diferencia de 20% en la pendiente de la curva entre la forma de Cl y cianuro, pero se elimina en la simulación de matrices en las soluciones.

1.7 Otros métodos encontrados usados como alternativos

Dentro de los métodos clásicos de separación de metales nobles, el Au es precipitado a menudo por reducción a metal con Te como colector. Otros reductores comúnmente empleados son ácido oxálico y sulfato ferroso. También se han usado como reactivos reductores SnCl₂, Zn, Mg e hidracina. Es posible precipitar trazas de oro utilizando 2-mercaptobenzimidazol y dimetilglioxima. La utilización de sulfuro de amonio y PbS como colector permite recuperar cuantitativamente Au de agua de mar.

Un método simple para determinar oro en concentrados de cobre mediante dos procedimientos, el primero basado en la coprecipitación reductora del oro usando parte de la matriz de cobre como colector. El segundo implica una extracción selectiva y cuantitativa usando un sistema de extracción 0,2 mol/L HCl/MIKB. El método instrumental es la de Absorción Atómica con llama o ICP-AES y permite la determinación de 0,1–50 mg/g de oro con una desviación estándar relativa de 3–12%. (B)

Se han determinado ultra trazas de oro en materiales geológicos y muestras de agua mediante la coprecipitación con telurio elemental seguida de análisis por activación neutrónica en el precipitado del oro-198 con límites de detección y determinación de 0,7 y 2,3 ng Au g⁻¹, respectivamente. (C)

Un método para determinar oro en niveles muy bajos en aguas el cual comprende un paso de pre concentración de un litro de agua pH 3–4 en 0,1 g de carbón activado por 5 minutos y la medición por activación neutrónica y espectrometría gamma. El límite de detección del oro total (iónico y coloidal) del procedimiento 0,3 ng l⁻¹. Este método fue usado para determinar oro en aguas superficiales en regiones auríferas. (D)

1.8 Métodos que han sido empleados en Cuba para el análisis de oro

En Cuba existe cierta experiencia en cuanto a las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de oro, concentrada particularmente en los laboratorios pertenecientes a la minería dirigidos a la realización de estudios para la búsqueda de minerales portadores que sirvan de fuente de este metal con contenidos que se encuentran entre 0,1-20 g/t. Se ha aplicado tanto el método estandarizado de docimasia como métodos alternativos. De forma general la muestra debe estar pulverizada a una granulometría de 0,07 mm. Secarse a 107°C-130 °C por 4 horas si no contiene azufre. En caso contrario a 70°C.

- En solución de cianuro. A una alícuota se añade HCL y KMnO_4 para convertirlo en cloruro. Se añade Pd como estándar interno y se acompleja con dimetilglioxina. Se separa en fase orgánica con metil isobutil cetona donde se mide el oro por encima de mg/mL, con una precisión de 0,8 %. La solución debe estar 3 veces en HCL para extraer el metil isobutil cetona y la solución fase acuosa orgánico de 10/1.
- Determinación de Au en minerales básico por A.A.
 - Se extrae el oro disolviendo 10 g de muestra en HCL y HNO_3 a sequedad. Se disuelve en HCL y diluye. Se agita en embudo separador con MIBK. La solución de cetona se lava en HCL 10% (10mL) varias veces y se lee contra estándar preparado de forma similar.
 - El Oro aparece en cuarzo (segregado) Sulfuros (más homogéneos). La muestra es calentada a 500°C o 600°C por 4 o 5 horas para eliminar el azufre. Luego se disuelve en una mezcla (10mL de Br y en HBr concentrado). Se extrae el oro en metil isobutil cetona y se determina en Absorción Atómica a la longitud de onda 242,8 nm en llama aire _ acetileno oxidante
 - Método (Au concentrado). 25g de muestra se disuelve en HCL concentrado y se deja reposar por 1-2h en lugar caliente (50°C), después se añade HNO_3

concentrado y se evapora lentamente hasta consistencia siroposa, después se redisuelve en HCL y agua hirviendo. Después de dejar reposar un tiempo largo se extrae el oro con alcohol Isobutilico.

- En minerales sulfurosos. Pesar 5g (100g) en mortero de porcelana mas 10g de NH_4NO_3 homogenizar transferir a crisol de porcelana y calentar. Se enfría y se pasa a beaker de 400 mL y se disuelve en HCL concentrado, bromo y HNO_3 . Diluir con HCL 2M. El líquido se separa del sólido y se transfieren a embudo separador con H_3PO_4 concentrado y 0,1M dibutilsulfito de tolueno. Se separan las fases y se realiza la medición en A.A.

Conclusiones del Capítulo 1

1. Los referentes teóricos analizados constituyen la base científica e histórica para obtener información acerca del análisis de los metales preciosos y en particular el oro.
2. Se exponen los distintos tipos de métodos de concentración y determinación final de oro existentes y sus características más significativas.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La realización del trabajo que se expone en este capítulo se basa en una muestra de sulfuro mixto de níquel y cobalto perteneciente a la empresa Comandante Ernesto Che Guevara para efectuar las pruebas de determinación de la presencia de oro, mediante una metodología de trabajo y de esta forma lograr determinar si este producto contiene cantidades apreciables de este elemento que hagan del mismo un factor de interés económico para el país.

2.1 Selección y preparación de la muestra

La muestra de sulfuro de Ni + Co utilizada para el estudio fue tomada de los Big - bags de sulfuro seco procesados en la nueva instalación de secado (Secador Spin Flash) instalada en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara. Se dividieron 90 kg de sulfuro en submuestras de 1 kg envasándose en nylon (Figura 1). La composición química promedio de la muestra seleccionada se expone en la tabla No1.

Tabla 1. Composición química promedio de la muestra de sulfuro de Ni + Co seco (%)

No Muestra	Ni	Co	Fe	Cu	Si	Mg	Al	SO ₄	NH ₃	H ₂ O
1	24	12,93	1,32	2,99	0,00	0,24	0,21	27,66	2,03	0,10



Figura 1. Muestra de sulfuro de Ni+Co utilizada en la investigación

2.2. Materiales y Equipos utilizados en la investigación

Los materiales y equipos utilizados durante la investigación se muestran a continuación. Estos se encuentran ubicados en la unidad de proyecto laboratorio del CEDINIQ.

2.2.1 Materiales

- Beaker de 600 y 250 mL
- Vidrio Reloj
- Volumétrico de 25 y 100 mL
- Crisol de fondo fritado(Figura 2)
- Probeta
- Varilla de vidrio
- Pincel
- Espátula



Figura 2. Crisol de fondo fritado utilizado para filtrar el precipitado.

2.2.2 Equipos

- Estufa (Figura 3)
- Plancha de calentamiento (Figura 4)
- Extractor de gases
- Balanza analítica (Figura 5)
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica CONTRAA 300. ANALYTICAL JENA (Figura 6)
- Bomba de Vacío

A continuación se muestra una relación de equipos utilizados en el estudio para la determinación oro en muestra de sulfuros de Ni + Co

- En la figura 3, se muestra La estufa MEMMER. Rango de temperatura 0 – 200. Esta estufa se utiliza para eliminar la humedad que está presente en las muestras.
- En la figura 5, se muestra la balanza analítica monoplatisillo digital marca RADWAG

XA 220. Esta balanza se utiliza para pesos que requieran una gran exactitud.

- En la figura 6, se muestra el equipo de absorción atómica modelo contrAA – 300. Este equipo se utiliza para determinar las concentraciones de los elementos metálicos en las muestras.



Figura 3. Estufa utilizada para eliminar humedad de la muestra.



Figura 4. Plancha calefactora con regulación de temperatura para la digestión de las muestras.



Figura 5. Balanza analítica monoplato digital marca RADWAG XA 220. Utilizado para el pesaje exacto de la muestra objeto de ensayo, expresado en gramos.



Figura 6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica CONTRAA 300. ANALYTICAL JENA utilizado en la determinación de oro.

Método de espectrofotometría de absorción atómica con fuente de arco de xenón.

El espectrómetro de absorción atómica de llama **ContrAA 300** del tipo HR-CS representa la novísima generación de espectroscopia de absorción atómica, con una capacidad de rendimiento y una flexibilidad desconocidas hasta ahora. Cubre todos los más de 60 elementos de la técnica de AAS además de nuevas posibilidades de análisis por absorción molecular. Esto gracias a su única lámpara de Xenón que cubre todos los elementos (190 a 900 nm), su óptica Echelle de alta resolución (0.002 nm) y su detector de arreglo de diodos.

Como fuente de radiación se utiliza una lámpara de Xenón de arco corto especialmente diseñada para esta aplicación. La unidad de atomización genera los átomos del analito en el estado fundamental, de manera similar a lo que sucede en AAS convencional. La radiación emitida por la fuente de radiación continua, una vez atenuada en la unidad de atomización, se dirige hacia el monocromador doble, el cual consta de una rendija de entrada, un prisma pre –monocromador, una rendija intermedia y una red de difracción de tipo Echelle monocromadora. La rendija intermedia tiene que separar la parte del espectro que contiene la línea analítica. Esta parte es introducida en el segundo monocromador, donde es altamente resuelta. El segundo monocromador no cuenta con una rendija de salida, de forma que la parte del espectro transmitida por la rendija intermedia llega al detector, una matriz CCD lineal que no solo detecta la línea analítica sino también su entorno espectral de alta resolución.

Por otra parte las ventajas de la espectroscopia de absorción atómica con lámpara de xenón con respecto a otras técnicas.

- El campo de longitud de onda aprovechable en el AAS se puede utilizar analíticamente en su totalidad, gracias a la radiación rica en energía de la lámpara de xenón.
- Listo inmediatamente para medir, sin deriva por técnica de doble haz simultáneo.
- Análisis de elementos múltiples, cada línea y cada elemento están disponibles

inmediatamente.

- Manejo fácil y desarrollo rápido de métodos (interferencias mínimas).
- Bajo coste de operación.
- Elevado volumen de muestreo.
- Límites de detección mejorados.
- Corrección simultánea del fondo mejorada (interferencias espectrales, bandas de moléculas y estructuras de llamas) con detector CCD para todos los elementos.
- Con sus bajos costes operativos, su excelente capacidad de rendimiento analítico, y su elevada velocidad, el contrAA cierra la brecha entre absorción atómica convencional (AAS) y espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado (ICP).

2.3 Reactivos

Los principales reactivos utilizados son los siguientes:

- Ácido Clorhídrico concentrado puro para análisis (PA)
- Acido Nítrico conc. PA
- Teluro PA
- Cloruro de estaño PA

2.4 Metodología de Experimentación

Para el análisis de la presencia de oro en la muestra de estudio se realiza el proceso en tres etapas: digestión de la muestra, coprecipitación con solución de teluro, determinación final mediante la técnica de absorción atómica.

2.4.1 Digestión de la muestra

Se toma una porción de 4 gramos de muestra exactamente pesada y se disuelve en suficiente agua regia hasta la formación de sales. Luego se redisuelve con ácido clorhídrico y se filtra.

2.4.2. Coprecipitación del oro con una solución de teluro

Una vez que la solución alcance la temperatura ambiente con una acidez adecuada se añaden 7 mL de solución de telurio y se agita. Luego se añaden lentamente, gota a gota 12 mL de cloruro de estaño agitando la solución. El precipitado obtenido se deja coagular calentando la solución en una placa calefactora a 150⁰C por 25 minutos y luego a 350⁰C durante 5-10 minutos. El calentamiento se detiene cuando comience la ebullición.

Cuando se enfría la solución se filtra y el precipitado se lava varias veces con HCl al 10%. Luego se disuelve con varios mililitros de ácido nítrico (HNO₃) al 65% y a los 30 min, 5 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 37% en baño de agua. La solución se transfiere a un volumétrico de 25 mL con agua destilada.

2.4.3 Determinación final del contenido de oro mediante la técnica de A.A

Pasos indicados para el análisis de una muestra desconocida por absorción atómica:

- 1. Obtener información acerca del tipo de muestra, su naturaleza y posibles componentes**
- 2. Elegir el método de digestión que garantice una solución que contenga la totalidad del analito de interés** vinculadas con el campo de aplicación.
- 3. Tamaño de la muestra:** Para líquidos se requiere de pocos mililitros de muestra para un análisis.
- 4. Elementos:** Lo primero que habrá que hacer será preparar el instrumento con las condiciones específicas del elemento que vamos a analizar. Estas condiciones vienen especificadas por el fabricante.

Curva de calibración: Una vez elegidas y optimizadas en el instrumento las condiciones de trabajo para el elemento en cuestión habrá que calibrar el equipo. Se utilizan soluciones patrones, que contienen el oro en concentraciones conocidas. Se presentan absorbancia de cada solución patrón frente a la concentración. Se procura trabajar en el intervalo lineal de la curva. Una vez obtenida la curva de calibración se atomiza la muestra problema y se mide la absorción de la misma, utilizando idénticas condiciones a las usadas cuando se preparó la curva de calibración. De la medida de la absorbancia

del problema se puede determinar su concentración a partir de la curva de calibrado por extrapolación. Se emplea una curva de calibración de concentración de 2, 5, 10 y 20 mg/L preparada a partir de una solución patrón de oro pura de 1000 mg/L.

Evaluar el desempeño del método

- **Determinar la Precisión:**

Desviación estándar relativa (RSD) de una medida simple de concentración varía desde 0, 5 a un pequeño por ciento. El valor preciso de RSD depende de las precauciones, el analito y la muestra así como del nebulizador.

- **Determinar la Exactitud**

La exactitud de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con fuente de arco de Xenón depende de la extensión en que los estándares simulan a las muestras de análisis. Sin embargo esta técnica es conocida por sus excepcionalmente bajas interferencias multiplicativas. Este bajo nivel de interferencias puede ser logrado optimizando los parámetros de la fuente continua de alta resolución (HR-CS).

Conclusiones Capítulo 2

1. Se representan los materiales y equipos empleados en la realización de la investigación.
2. Se describe el método de absorción atómica, como la técnica utilizada para la determinación de oro en los sulfuros.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Introducción

En este capítulo se hace un análisis de los resultados obtenidos al realizar las pruebas de separación, concentración y análisis de oro en una muestra de sulfuro mixto de níquel y cobalto.

3.1. Resultados de la determinación de oro por Absorción Atómica

Para la determinación de oro se seleccionó la técnica de Absorción Atómica por la simplicidad y flexibilidad de este método, entre varias longitudes de onda posibles reportadas en la literatura se escogieron dos longitudes de onda: 242,795nm y 267,595nm, llama aire – acetileno teniendo en cuenta que son las más sensibles y las más usadas. Las soluciones de calibración preparadas fueron 4 con las concentraciones: 2 - 5 - 10 -20 mg/L. Al realizar la medición bajo parámetros optimizados en el instrumento se obtuvieron curvas mostradas en la Figura 7. Los parámetros que se obtienen directamente del instrumento a través del programa de trabajo son los siguientes:

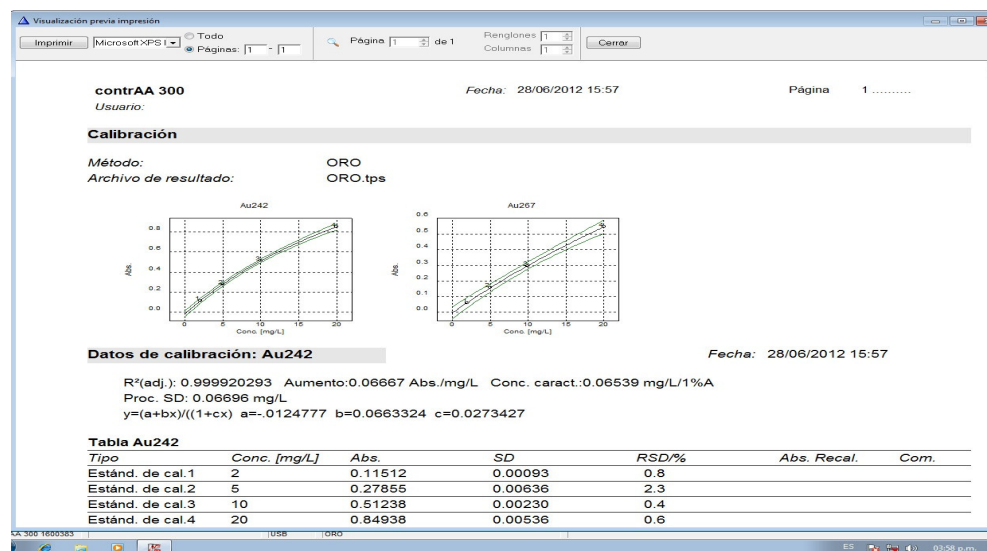


Figura 7. Curvas de calibración obtenidas en el equipo de Absorción Atómica

Datos de calibración: Au242 Fecha: 26/06/2012 17:25

Coefficiente de correlación de la curva $R^2(\text{adj.})$: 0,998913671

Conc. caract.:0,06857 mg/L/1%A obtenida según la curva

Proc. SD: 0,24721 mg/L

Ecuación de la recta de calibración $y=(a+bx)/(1+cx)$

Donde:

y = Absorbancia de las soluciones de calibración

c = Concentración en mg/L de las soluciones de calibración

Coefficientes de la ecuación $a=0,0025367$

$b=0,0636617$

$c=0,0291231$

Tabla Au242

Tipo	Conc. [mg/L]	Abs.	SD	RSD/%
Estánd. de cal.1	2	0,11854	0,00092	0,8
Estánd. de cal.2	5	0,28782	0,00170	0,6
Estánd. de cal.3	10	0,49084	0,00286	0,6
Estánd. de cal.4	20	0,80677	0,00491	0,6

Datos de calibración: Au267 Fecha: 26/06/2012 17:25

Coefficiente de correlación $R^2(\text{adj.})$: 0,999923235

Conc. caract.:0,12762 mg/L/1%A obtenida según la curva

Proc. SD: 0,06634 mg/L

Ecuación de la recta de calibración $y=(a+bx)/(1+cx)$

Donde:

y = Absorbancia de las soluciones de calibración

c = Concentración en mg/L de las soluciones de calibración

Coefficientes de la ecuación $a=0,0011802$

$b=0,0341833$

$c=0,0157438$

Tabla Au267

Tipo	Conc. [mg/L]	Abs.	SD	RSD/%
Estánd. de cal.1	2	0,06813	0,00037	0,5
Estánd. de cal.2	5	0,15817	0,00082	0,5
Estánd. de cal.3	10	0,29713	0,00528	1,8
Estánd. de cal.4	20	0,52073	0,00640	1,2

Según se puede apreciar las curvas de calibración son lineales y por los valores de absorbancia medidos se comprueba que se cumple lo planteado en la literatura que la longitud de onda 242,795nm es alrededor de dos veces más sensible que la 267,595nm según los valores de concentración característica obtenida a partir de los datos de las curvas de calibración las cuales son 0,06857 mg/L/1 % Absorbancia y 0,12762 mg/L/1 % Absorbancia respectivamente.

3.2. Evaluación de la exactitud del método

Para evaluar la exactitud del método en el que se emplea el procedimiento de la precipitación del oro con telurio se realizan pruebas de recobrado.

El procedimiento para un análisis de recobrado consiste en preparar réplicas de una muestra en paralelo a un número seleccionado de las muestras. Se añade una concentración exactamente medida del elemento a determinar. Luego se realiza el procedimiento propuesto para la precipitación del oro y se mide su concentración final por Absorción Atómica. Finalmente se determina la diferencia entre la concentración de la muestra sin añadido y la que se enriqueció y se realiza el cálculo del recobrado por la formula siguiente:

$$R = C_{\text{observada}} / C_{\text{añadida}}$$

Donde: $C_{\text{observada}}$ es la cantidad medida por el procedimiento

$C_{\text{añadida}}$ es la cantidad conocida añadida a la muestra

El criterio de aceptación es la cercanía de **R** a valores de $1 \pm 0,15$

En este caso además se estudiaron diferentes concentraciones de ácido clorhídrico con el objetivo de además de la exactitud del método la influencia de la concentración de ácido clorhídrico o sea del grado de acidez sobre la eficiencia de la coprecipitación del oro. La concentración de oro añadida es de 5 mg/L la cual es equivalente dentro del procedimiento analítico a 0,0065%.

A: Disolución con 100mL de ácido clorhídrico concentrado

B: Disolución con 75mL de ácido clorhídrico concentrado

C: Disolución con 50mL de ácido clorhídrico concentrado

Los resultados obtenidos se presentan a continuación en forma de tabla y de gráficos ilustrativos de la recuperación obtenida bajo las condiciones estudiadas.

Tabla 2. Resultados del análisis de recobrado de oro precipitado a partir de una solución de 5 mg/L en diferentes longitudes de onda (λ)

Experimentos	$\lambda= 242.795\text{nm}$		$\lambda= 267.595\text{nm}$	
	Lectura (mg/L)	Recobrado	Lectura mg/L	Recobrado
A	4,05	0,81	4,21	0,842
	4,1	0,82	4,09	0,818
	4,05	0,81	4,08	0,816
	Promedio	4,06	0,81	4,12
B	4,84	0,968	4,97	0,994
	4,85	0,97	4,95	0,99
	4,98	0,996	4,94	0,988
	5,06	1,012	4,96	0,992
	4,91	0,982	4,95	0,99
	4,79	0,958	4,83	0,966
	4,78	0,956	4,88	0,976
Promedio	4,88	0,977	4,92	0,985
C	4,87	0,974	4,86	0,972
	4,79	0,958	4,87	0,974
	4,81	0,962	4,8	0,96
	4,72	0,944	4,83	0,966
	4,81	0,962	4,81	0,962
Promedio	4,80	0,960	4,83	0,966

Los resultados del recobrado obtenido muestran valores satisfactorios para los experimentos B y C y valores no aceptables para el experimento A.

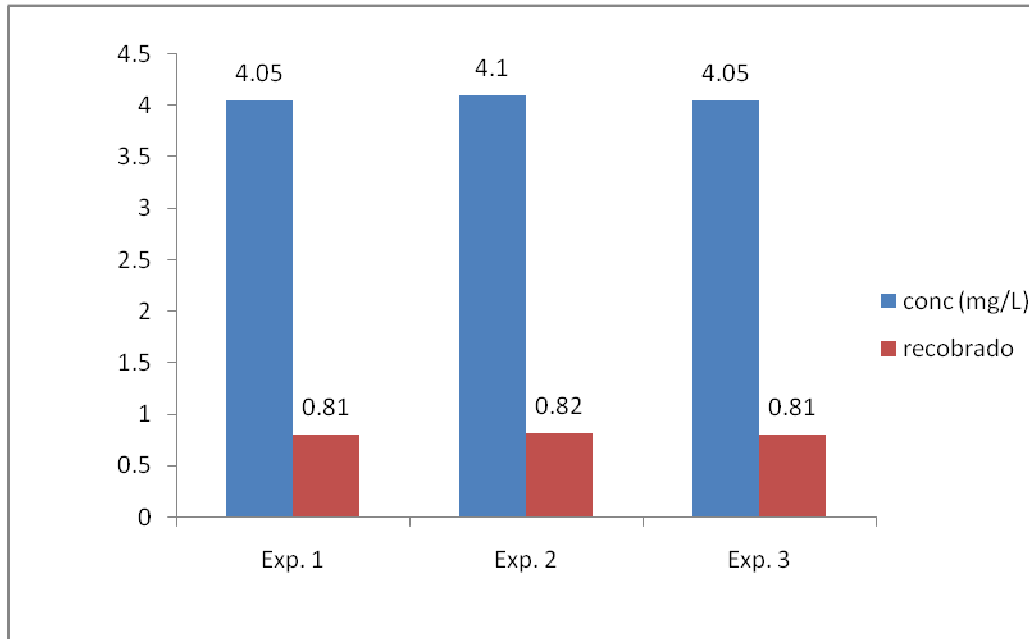


Figura 8. Resultados del experimento A. Disolución con 100mL de ácido clorhídrico concentrado y $\lambda= 242,795\text{nm}$.

Para esta longitud de onda los valores de concentración medidos son más bajos que la añadida y los recobrados calculados están por debajo de 0.85.

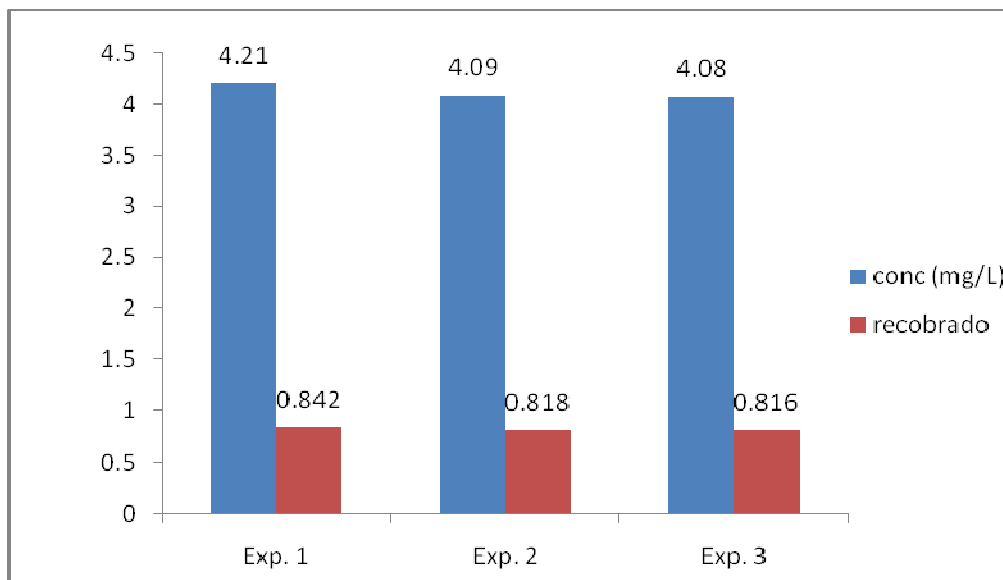


Figura 9. Resultados del experimento A. Disolución con 100mL de ácido clorhídrico concentrado y $\lambda= 267,595\text{nm}$.

En el caso de la longitud de onda 267,595nm los resultados son iguales que los de la longitud de onda 242,795nm.

Según se conoce cuando los valores de recobrados presentan diferencia significativas de 1 se debe a que existen problemas asociado al mismo que introducen errores. En este caso se evidencia que el alto contenido de ácido clorhídrico no favorece el análisis y la causa puede ser la insuficiente precipitación del telurio y por tanto el oro bajo estas condiciones es posible la disolución del precipitado debido a la alta concentración del ácido.

Al representar de forma gráfica los resultados de los experimentos B y C se observa una situación diferente a la explicada anteriormente. Figs10, 11, 12, 13, 14 y 15.

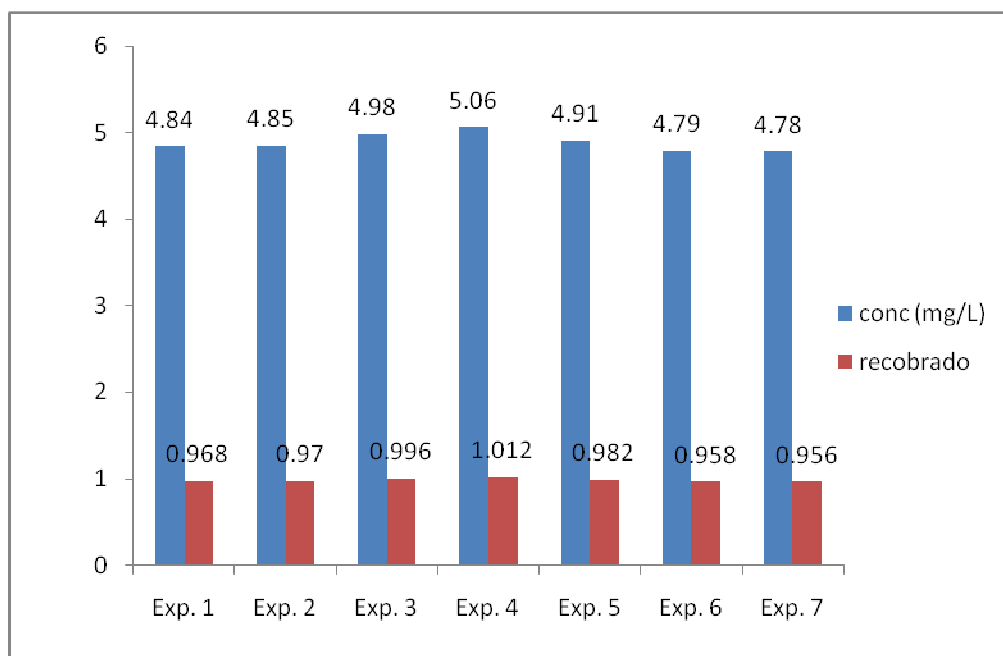


Figura 10. Resultados del experimento B. Disolución con 75mL de ácido clorhídrico concentrado y $\lambda= 242,795\text{nm}$.

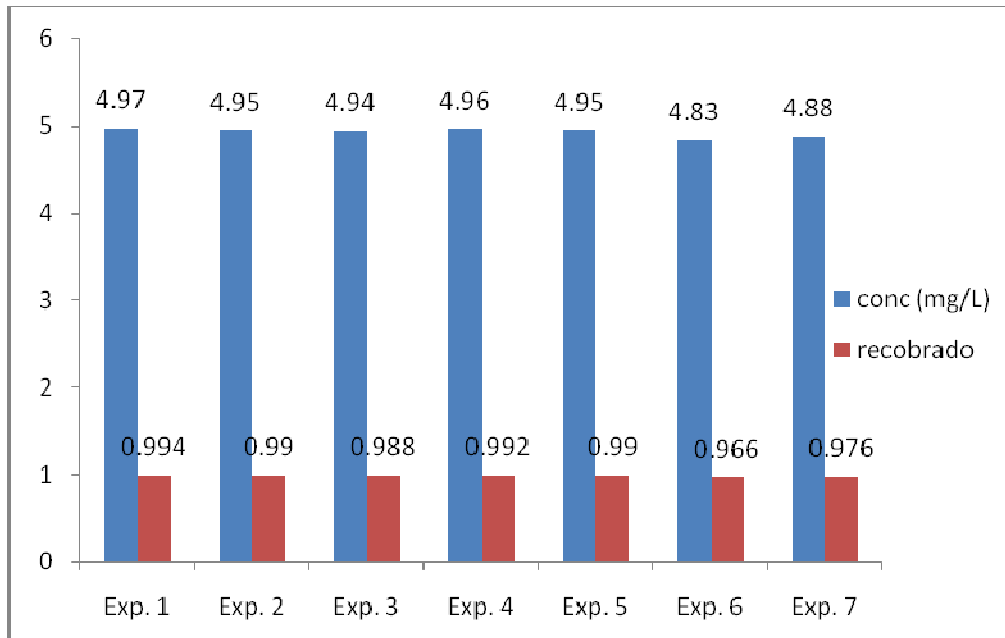


Figura 11. Resultados del experimento B. Disolución con 75mL de ácido clorhídrico concentrado y $\lambda= 267,595\text{nm}$.

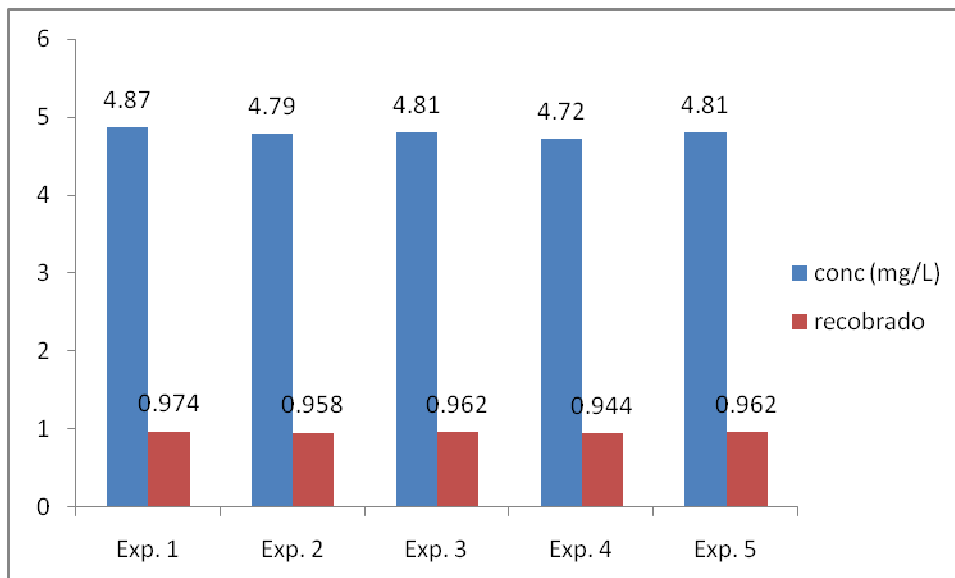


Figura 12. Resultados del experimento C. Disolución con 50mL de ácido clorhídrico concentrado y $\lambda= 242,795\text{nm}$.

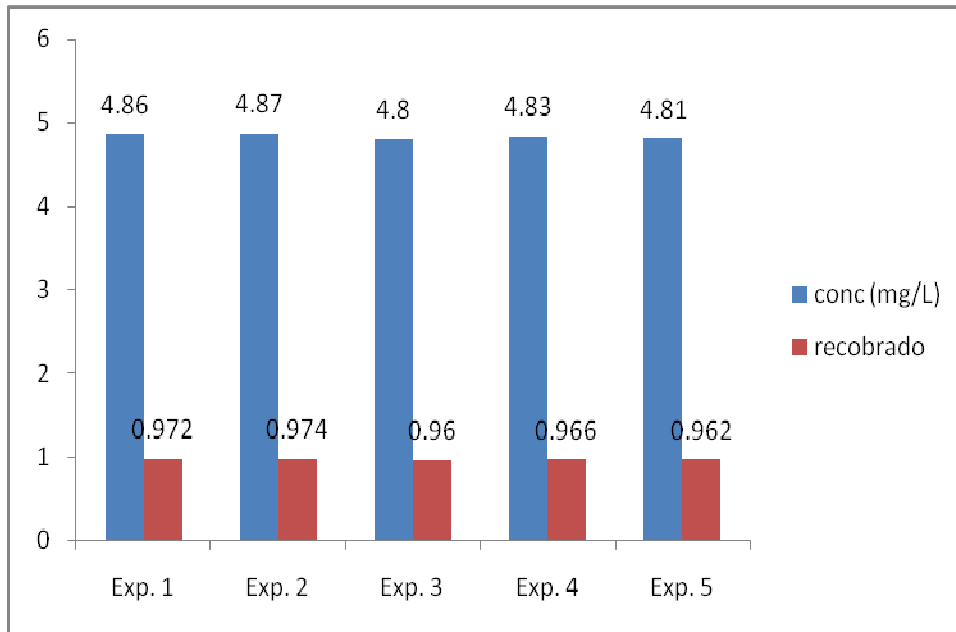


Figura 13. Resultados del experimento C. Disolución con 50mL de ácido clorhídrico concentrado y $\lambda = 267,595\text{nm}$.

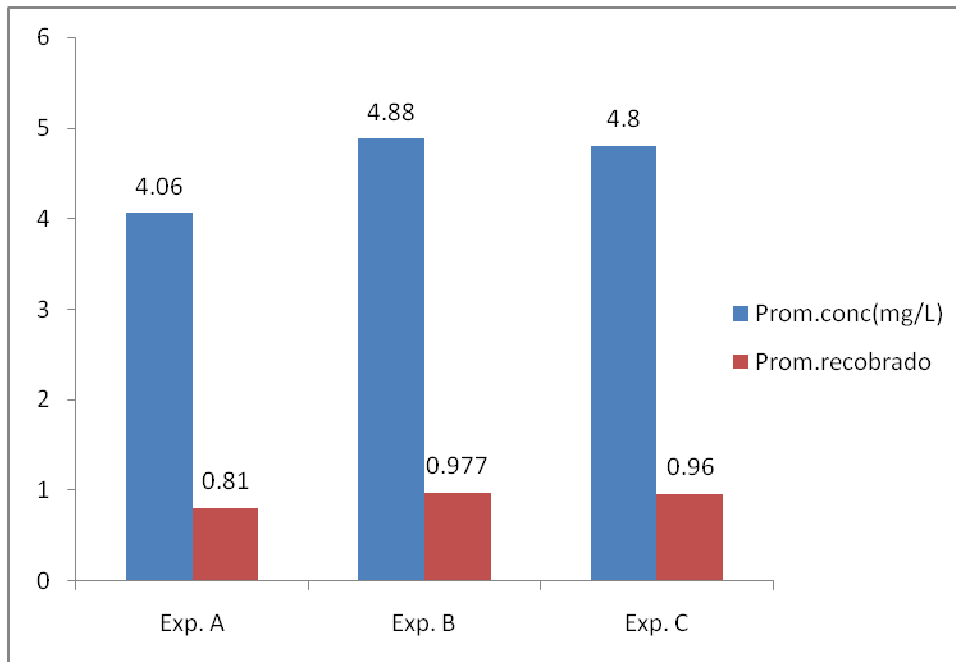


Figura 14. Promedio de los experimentos A, B y C con $\lambda = 242,795\text{nm}$.

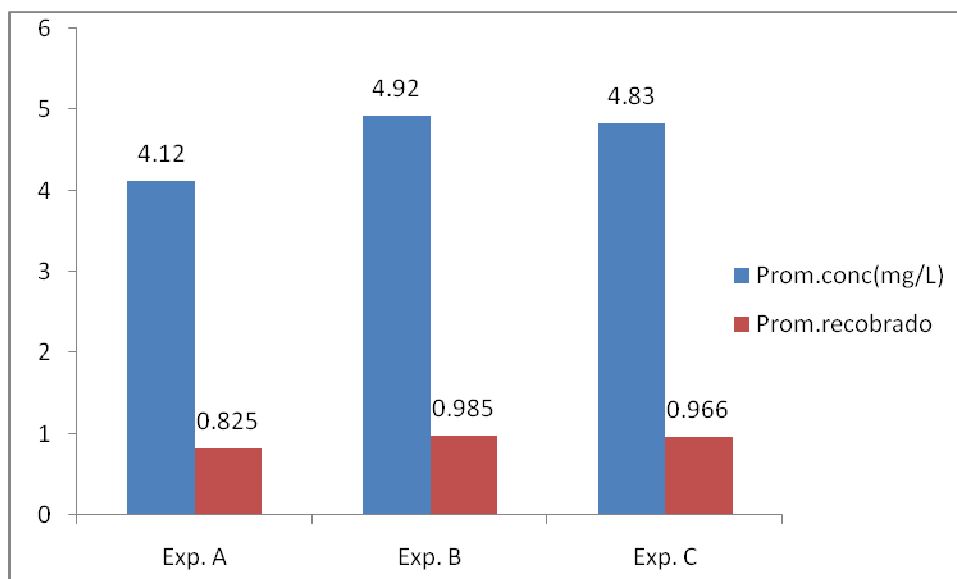


Figura 15. Promedios de los experimentos A, B y C con $\lambda = 267,595\text{nm}$.

Como se puede observar en estos experimentos la concentración medida es muy cercana a la concentración añadida y por tanto los valores de recobrado son aceptables. Esto permite afirmar que es posible separar el oro mediante el procedimiento de precipitación estudiado empleando cantidades de ácido clorhídrico al 37 % en el medio de reacción entre 75 y 50 mL con buenos resultados y por otra parte que las mediciones por absorción atómica se pueden realizar en las dos longitudes de onda estudiadas.

3.3 Resultados del análisis de oro por el método propuesto

Después de la coprecipitación del oro se disuelve el precipitado y lleva a un volumen exacto. En este caso se hicieron a dos volúmenes diferentes buscando las menores posibilidades de error por manipulación. Los volúmenes empleados fueron 50 mL y 250 mL.

Durante el proceso de medición de la concentración de oro por absorción atómica bajo las condiciones escogidas en la muestra de sulfuro de níquel y cobalto tratada por el procedimiento propuesto se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 3. Resultados del análisis de de oro a partir de una muestra de sulfuro mixto de níquel y cobalto.

Muestra	$\lambda= 242,795\text{nm}$		$\lambda= 267,595\text{nm}$	
	mg/L	g/t	mg/L	g/t
4g-250mL	0,048	3,0	0,070	4,3
	0,041	2,6	0,070	4,3
	0,045	2,8	0,070	4,3
Promedio	0,045	2,8	0,070	4,3
4g-50mL	0,089	1,1	0,078	0,9
	0,067	0,84	0,069	0,8
	0,075	0,94	0,09	1,1
Promedio	0,077	1,0	0,079	0,9

Se observa que en la longitud de onda 267,595nm la concentración medida para ambas soluciones es similar, esto indica que dicha longitud de onda no es apropiada para realizar mediciones en ese nivel concentración porque el mismo se encuentra por debajo de concentración característica encontrada por la calibración la cual es de 0,12762 mg/L/1 % Absorbancia. En el caso de la línea 242,795nm los valores medidos están cercanos al valor de concentración de 0,06857 mg/L/1 % Absorbancia y se obtiene mayores resultados cuando se hace la determinación final en 50 mL. Finalmente según los valores de concentración obtenidos con el método estudiado se puede plantear que es posible la detección de la presencia de oro en la muestra objeto

de análisis y por tanto su determinación cuantitativa, esto concuerda con reportes preliminares de algunos investigadores recogidos en referencias orales. No se logra localizar evidencia publicada en la literatura solo manuscritos y notas de laboratorio.

3.4 Resultados de la prueba de determinación directa de oro sin separación en una muestra de sulfuro previa calcinación

Con el objetivo de confirmar el resultado anterior y el alcance de la técnica de absorción atómica para la determinación de oro en diferentes materiales se realizó una prueba semicuantitativa en la cual se calcina una masa de sulfuro de níquel y cobalto a temperatura de 900 °C por una hora. Durante este proceso se elimina parte del azufre presente y se concentran los contenidos metálicos. Luego de la digestión de dos porciones de ensayo de la misma y a una de ellas se añade una concentración conocida de oro, se realiza la medición directa de oro sin separarlo de la matriz y se calcula el recobrado. El resultado se presenta a continuación:

Tabla 4. Resultados de la prueba de determinación directa de oro

Muestra	mg/L ($\lambda= 242,795\text{nm}$)	mg/L ($\lambda= 267,595\text{nm}$)
Sin adición (mg/L)	0,228	2,019
Con Adición (mg/L)	1,64	4,025
Diferencia(C_{obs})	1,412	2,006
$C_{\text{añadida}}$	2	2
Recobrado	0,706	1,003

En estos resultados se observa que el valor del recobrado en la longitud de onda de 242,795nm es inferior a 0.85 por lo cual no es adecuado, lo cual indica la existencia de algún problema analítico, en este caso lo más probable es la existencia posible de un efecto de interferencia de disminución de la señal causado por la alta concentración de los elementos que componen la matriz de la muestra. En la longitud de onda 267,595nm se obtiene un recobrado adecuado y prácticamente igual a 1 por tanto no hay interferencias.

Por otra parte se logra detectar una mayor concentración del elemento cuando se calcina el sulfuro evidenciado por un mayor valor de concentración detectado en la solución de la muestra, sin embargo esta vía no es aconsejable debido a los efectos que produce durante la nebulización en la llama. Según se observa en la foto que se muestra más abajo, el alto contenido de sales, provoca depósitos en la ranura del quemador lo cual es perjudicial tanto para el sistema de absorción atómica como para el análisis.



Figura 16. Efecto que se produce durante la nebulización en la llama.

3.5 Finalmente se logra sistematizar un método para determinar oro en los sulfuros de níquel y cobalto el cual se describe a continuación:

El método empleado para el análisis consiste en pesar 4 gramos de muestra y disolver con 50mL agua regia hasta formación de sales. Redisolver con 50mL de ácido clorhídrico 1:1 y filtrar.

Coprecipitación con telurio

Una que la solución alcance la temperatura ambiente. Se añaden 7 mL telurio y se agita. Luego se añaden lentamente y gota a gota 12 mL de cloruro de estaño agitando la solución. El precipitado obtenido se deja coagular calentando la solución en una placa calefactora a 150⁰C por 25 minutos y luego a 350⁰C 5-10 minutos. El calentamiento se detiene cuando comience la ebullición.

Cuando se enfríe la solución se filtra y el precipitado se lava varias veces con HCl 10%. Luego se disuelve con varios mililitros de ácido nítrico (65% HNO₃) y a los 30 min 5 mL de ácido clorhídrico (37% HCl) en baño de agua. La solución se transfiere a un volumétrico de 25 mL con agua destilada.

Conclusiones del Capítulo 3

- Los valores de R obtenidos en el experimento A indican que la alta acidez del medio introduce errores en la precipitación y no se logra la cuantificación total del oro en la solución y por tanto contribuye a un sesgo positivo dentro del método o sea conduce a un error sistemático.
- La concentración de ácido de mejores resultados es la que se añade en el experimento B.
- Al realizar la determinación de oro a la longitud de onda 242,795 nm se detecta la presencia del mismo en una concentración de alrededor de 1 g/t.
- Los resultados obtenidos en las pruebas de determinación directa no fueron favorables.

CONCLUSIONES

Como resultado del trabajo realizado en la determinación de oro en los sulfuros mixtos de níquel y cobalto de la Empresa “Ernesto Ché Guevara”, se plantean las siguientes conclusiones:

Se determinó que en el método desarrollado para la determinación de oro en sulfuro de níquel y cobalto se logra colectar cuantitativamente el oro a través del proceso de coprecipitación con telurio.

La determinación final de oro por absorción atómica con fuente continua de alta resolución permite obtener una exactitud adecuada en las longitudes de onda seleccionadas para la lectura.

Se determinó la presencia de oro en la muestra de sulfuro de níquel y cobalto estudiada en un rango de concentración de 1g/t.

Recomendaciones

Según los resultados obtenidos se recomienda lo siguiente:

- Profundizar en los aspectos del método propuesto y realizar el análisis en un mayor número de muestras.
- Aplicar el método a otros concentrados de sulfuros de la industria del níquel cubana.