UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
SEDE VIÑA DEL MAR - JOSÉ MIGUEL CARRERA

DETERMINACIÓN DE COBRE Y ORO EN MUESTRA DE CONCENTRADO DE COBRE MEDIANTE COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS: DIGESTIÓN TRADICIONAL Y DIGESTION ÁCIDA ASISTIDA POR MICROONDAS.

Trabajo de Titulación para optar al Título Profesional de Técnico Universitario en QUÍMICA MENCIÓN QUÍMICA ANALÍTICA

Alumno:
Fabián Alexis Valdés Rodríguez

Profesor Guía:
Miguel Zazópulos Garay

2018

DEDICATORIA

. Nadie puede vanagloriarse del triunfo del hoy, pensando solo en un punto inicial y un punto final, la vida es de procesos; procesos que definen el quien soy ahora. Para mí, no existen metas cumplidas sin antes haber realizado un recorrido, ni éxito sin reconocer a personas en nuestra historia de vida que nos ayudan, enseñan, acompañan y aman. Es por eso que dedico a este trabajo a las personas que son parte de mi vida, que han estado conmigo.

Agradezco a mis queridos abuelos por ser las personas más importantes en mi vida y tener la bendición de que sean parte de mídía a día. A ti Mimí, mi querida abuela te agradezco por tanto, eres realmente un tesoro para mi, gracias por ser quien me enseña con sus actos la lección más bella, la del amor incondicional.

Agradezco también a Pamela Rodríguez, quien estuvo pendiente de mi bien estar en todo momento y de quien admiro su gran fortaleza. Gracias tía querida, por las herramientas que me has entregado para afrontar la vida.

Una mención honrosa a mí suboficial, el señor Julio Orlando Elgueta León, quien con sus sabios consejos, su gran nobleza y su sin igual forma, de ser cautiva nuestras vidas en cada reunión, dándonos alegrías y buenos momentos.

Finalmente gracias a toda la familia y amigos que han estado presentesen esta etapa de mi vida por el apoyo y sus buenos pensamientos ante los retos, su compañía hace mi vida más feliz. Gracias a Dios, por todos ustedes.

RESUMEN

KEYWORDS: DIGESTIÓN TRADICIONAL – DIGESTIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS – YODOMETRÍA – ABSORCIÓN ATÓMICA – COBRE – ORO.

En este trabajo se determina cuantitativamente el contenido de cobre y oro presente en dos muestras distintas de concentrado de cobre, mediante dos metodologías distintas de digestión con el fin de establecer análisis comparativos entre ambas. Los métodosde digestión mineral ocupados son; digestión tradicional y digestión ácida asistida por microondas. Ambos métodos tienenpor objetivo formar una disolución de la muestra mineral a través del ataque de reactivos o soluciones ácidas con el objetivo de aislar, identificar y cuantificar metales de interés.

Las muestras mineralesutilizadas traen adjuntossus correspondientes valores certificadospor distintos laboratorios, del contenido de cobre y oro, los que serán tomados como referenciales.Para la determinación de cobre se trabaja con la muestra de cobre de alto grado que tiene por nombre “OREAS 934” la que posee un valor certificado de 9,59% de Cu, mientras que para en análisis oro se trabaja con la muestra “OREAS 991” laque registra 47,04 ppm de Au.

Los resultados obtenidos para la cuantificación promedio de % de cobre en la muestra OREAS 934 es de 9,41% mediante digestión tradicional entregando un % de recuperación promedio de 98,10% y un coeficiente de variancia expresado en porcentaje de 1,42. Para el caso de la digestión ácida asistida por microondas el promedio obtenido de cobre es de 9,54% con un % de recuperación promedio de 99,53% ycoeficiente de variancia porcentualde 0,31. Los estudios estadísticos reflejan diferencias significativas en la precisión de los datos entre los métodos, pero no así en la exactitud.

En la cuantificación de oro de la muestra OREAS 991 se escoge la curva de calibración con la mejor correlación lineal, la cual es de 0,9999. Para digestión tradicional el valor promedio obtenido de oro en la muestra es de 34,70 ppm, con un % de recuperación de 73,76% y un coeficiente de variancia expresado en porcentaje de 1,57. Para la digestión ácida asistida por microondas el promedio de oro obtenido es de 46,93 ppm, con un % de recuperación de 99,77% y un coeficiente de variancia porcentual de 0,72. Los estudios estadísticos no reflejan diferencias significativas en la precisión entre los métodos, pero en la exactitud se evidencia diferencias notorias.

ÍNDICE

RESUMEN
SIGLAS Y SIMBOLOGÍA
INTRODUCCIÓN **1**
OBJETIVOS **3**
OBJETIVO GENERAL **3**
OBJETIVOS ESPECÍFICOS **3**

|

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES GENERALES4

1.1. Tipos de digestión **5**
1.1.1. Digestión tradicional [20] 5
1.1.2. Digestión acida asistida por microondas 5
1.1.3. Ventajas asociadas a DT 6
1.1.4. Ventajas asociadas a DAAM 7

1.2. Analitos a cuantificar **8**
1.2.1. Cobre 8
1.2.2. Oro 11

1.3. MUESTRAS A ANALIZAR **13**
1.3.1 OREAS 934 13
1.3.2 OREAS 991 15

CAPÍTULO 2: MÉTODO ANALÍTICO **18**

2.1 Volumetría **19**
2.1.1. Yodometría 19
2.1.2. Sobre la reacción entre yodo y tiosulfato 20
2.1.3 Determinación del punto final 21
2.1.4. Estabilidad y consideraciones para solución de tiosulfato de sodio 22

2.2 Espectrofotometría **23**
2.2.1 Radiación electromagnética 23
2.2.2. Espectro electromagnético 23
2.2.3 Espectrofotometría de absorción atómica (EAA) y sus principios 24

2.2.4 Instrumentación 26
2.2.4.1 Atomizador de llama 26
2.2.4.2 Nebulizador 27
2.2.4.3. Lámpara de cátodo hueco 28

2.3 CUANTIFICACIÓN 30
2.3.1. Cuantificación método EAA 30
2.3.2 Cuantificación para volumetría y EAA 30

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL 36

3.1. METODOLOGIA 37

3.2. FUNDAMENTO TEÓRICO 37
3.2.1. Yodometría para determinación de Cu 38
3.2.2. EAA para oro 39

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 40
3.3.1. Materiales 40
3.3.2. Equipos 41
3.3.3. Reactivos y soluciones 41
3.3.4. Preparación de soluciones 42
3.3.5. Procedimiento 42

3.4. Parametros estadísticos del método analítico 46

CAPÍTULO 4: RESULTADOS 48

4.1. Cobre 49
4.1.1. Resultados de cobre por DT y DAAM 49
4.1.2 F de Snedecor para resultados obtenidos para determinación de Cu 50
4.1.3 t de student para resultados obtenidos para determinación de Cu 50

4.2 ORO 51
4.2.1. Curvas de calibración para oro 51
4.2.2. Resultado de ppm de oro presente en cada curva 56
4.2.3. F de snedecor para resultados obtenidos en determinación de Au 57
4.2.4 t de student para resultados obtenidos en determinación de Au 57

DISCUSIÓN **59**
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES **64**
BIBLIOGRAFÍA **66**

ANEXOS
ANEXO A: GLOSARIO
ANEXO B: COMPLEMENTO DE CÁLCULOS
ANEXO C: IMÁGENES

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura1-1: Horno Digestor 6

Figura 1-2. Tratamiento de obtención de cobre según composición del mineral 9

Figura 1-3. Oro nativo 12

Figura 1-4: Calaverita 12

Figura 2-1. Diagrama del espectro electromagnético 24

Figura 2-2: Equipo de espectroscopia de absorción atómica por llama 25

Figura 2-3. Mechero de flujo laminar 27

Figura 2-4. Lámpara de cátodo hueco. 28

Figura 2-5. Ejemplo de curva de calibración 30

Figura 2-6. Grafico t de studentt con 95 % de confianza 34

Figura 3-1. Diagrama procedimiento analítico global 37

Figura 3-2. Diagrama resumen de parámetros estadísticos utilizados en metodología 47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Usos industriales de compuestos conformados por Cu 10

Tabla 1-2. Valores certificados de elementos constituyentes de OREAS 934 33

Tabla 1-3.Valores certificados de elementos constituyentes de OREAS 991 41

Tabla 1-4. Valores indicativos de elementos constituyentes de OREAS 991 47

Tabla 4-1. Resumen de los resultados finales para cobre por DT y DAAM 55

Tabla 4-2.Resumen de resultados estadísticos de ensayos de hipótesis para F de Snedecor 57

Tabla 4-3. Resumen de resultados estadísticos de ensayos de hipótesis para t de student 58

Tabla 4-4.Resultados curva de calibración para determinación de Au por ambos métodos, considerando todos los puntos de la curva. 59

Tabla 4-5. Resumen de resultados ppm de Au contenido en la muestra OREAS 911 60

Tabla 4-6. Tabla resumen de estadísticos de Au contenido en OREAS 911 mediante DT y DAAM 62

Tabla 4-7. Resumen de estadísticos de ensayo de hipótesis para F de Snedecor. 62

Tabla 4-8. Resumen de estadísticos de ensayo de hipótesis para t de student. 63

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4-1. Curva de calibración para digestión tradicional para determinación de Au, con todos los puntos. 66

Grafico 4-2. Curva de calibración para DT para determinación de Au, excluyendo el punto de 3 ppm. 67

Gráfico 4-3. Curva de calibración para DT para determinación de Au, excluyendo el punto de 3 ppm. 68

Gráfico 4-4. Curva de calibración para DAAM para determinación de Au, excluyendoel punto de 3 ppm. 70

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1-1.Formación auriocianida en PAD 9

Ecuación 2-1. Reacciones de obtención de I_3^- para cuantificación de yodo 9

Ecuación 2-2.Valoración de triyoduro con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio. 9

Ecuación 2-3.Valoración de triyoduro con una solución tiosulfato de sodio en medio altamente alcalino. 14

Ecuación 2-4. Formación de ácido hipoyodoso por triyoduro sobre pH 8 14

Ecuación 2-5. Oxidación de tiosulfato por ácidohipoyodoso 15

Ecuación 2-6. Formación de 2 especies con I a partir de HIO en medio fuertemente alcalino 15

Ecuación 2-7. Ecuación para determinación de absorbancia 15

Ecuación 2-8. Ecuación para determinación de transmitancia 15

Ecuación 2-9. Ecuación de absorbancia a partir de transmitancia 15

Ecuación 2-10. Ley de Beer 15

Ecuación 2-11. Factor de respuesta 24

Ecuación 2-12. Coeficiente de variación de factores de respuesta 24
Ecuación 2-13. Media muestreal 24
Ecuación 2-14. Desviación estándar 25
Ecuación 2-15. Varianza 26
Ecuación 2-16. Porcentaje de recuperación 27
Ecuación 2-17. Coeficiente de variación 28
Ecuación 2-18. t calculado para varianzas homogéneas
Ecuación 2-19. Varianza conjunta
Ecuación 2-20. t calculado para varianzas heterogéneas
Ecuación 3-1. Reacción global de Cu^{+2} y yoduro 52
Ecuación 3-2. Formación de CuSCN para liberación de yodo adsorbido 52

SIGLAS Y SIMBOLOGÍA

AA:	Absorción atómica.
Ar:	Argón
Au:	Oro.
Br^-:	Ion Bromuro
BrO_3^-:	Ion Bromato
ºC:	Celsius.
Ce^{+3}:	Cerio (III)
Ce^{+4}:	Cerio (IV)
Cr^{+3}:	Cromo
$Cr_2O_7^{-2}$:	Ión dicromato
Cu:	Cobre.
CuI:	Yoduro de cobre.
CuSCN:	Tiocianatocuporoso
CV:	Coeficiente de variación.
DT:	Digestión tradicional
DAAM:	Digestión acida asistida por microondas.
E°:	Potencial normal de electrodo.
EAA:	Espectrofotometría de absorción atómica.
F_{calc}:	Variable F calculado
$F_{crítico}$:	Variable F critico o F de tabla
F snedecor:	F de Snedecor
$Fe(OH)_3$:	Hidróxido férrico.
fr:	Factor de respuesta
g:	Gramo
GHz:	Gigahertz
g.l:	Grados de libertad
H^+:	Ión hidronio
H_3AsO_3:	Ácido Arsenioso.
HCl:	Ácido clorhídrico.
$HClO_4$:	Ácido perclórico.
HIO:	Ácido Hipoyodoso

HNO_3:	Ácido nítrico.
H_2O:	Agua
H_2O_2:	Peróxido de hidrogeno.
EAA:	Espectrofotometría de absorción atómica.
H_2SO_4:	Ácido sulfúrico.
I^-:	Ión Yoduro
I_3^-:	Ión Triyoduro
°K:	Kelvin
KI:	Yoduro de potasio.
KIO_3:	Yodato de potasio.
KSCN:	Tiocianato de potasio.
mA:	Mega ampere
MPa:	Megapascal
MHz:	Megahertz
MIBK:	Metil isobutil cetona
mL:	Mililitro
mm:	milimetros
MnO_4:	Ión permanganato
n:	Número de determinaciones
N:	Normalidad.
nm:	Nanómetro
NH_3:	Amoniaco.
NH_4HF_2:	Bifluoruro de amonio.
NH_4SCN:	Tiocianato de amonio.
OH^-:	Ión Hidroxilo
p.a:	Para análisis
PAD:	Pila de lixiviación
PE:	Peso equivalente.
ppm:	Partes por millón.
r:	Coeficiente de correlación
s:	Desviación estándar
s^2:	Varianza
S_p^2:	Varianza combinada

$S_2O_3^{-2}$:	Ión Sulfato
$S_4O_3^{-2}$:	Ión Tetrationato
n:	Número de determinaciones
$\boldsymbol{t_{calc}}$**:**	t calculado o t experimental en test de student
$\boldsymbol{t_{critico}}$**:**	t critico o t tabulado en test de student
µg:	Microgramo
Xe:	Xenon
UV:	Ultravioleta
W:	Vatio o Watt
$\boldsymbol{\sigma}$**:**	Varianza

INTRODUCCIÓN

A lo largo del territorio nacional se llevan a cabo muchas actividades mineras las cuales contribuyen en gran escala a la economía del país. Es por esto que las técnicas y metodologías ocupadas para la cuantificación de metales de interés deben entregar resultados confiables, precisos, exactos y de gran reproducibilidad.

Para una determinación exacta y confiable de los metales de interés en el concentrado de cobre, la preparación de las muestras es una etapa crítica. El proceso de digestión de la muestra sólida es clave, ya que la materia orgánica y otros interferentes son atacados por la acción de los ácidos empleados, reduciendo la muestra mineral a metales en su composición elemental o a lo menos a sustancias de menor complejidad.

El uso de la mayoría de estas técnicas involucra procesos de preparación de muestras para la solución completa de los analitos y la descomposición total de la muestra por mineralización evitando la pérdida o contaminación de la sustancia de interés.

Para efectos de este trabajo se comparan dos tipos de digestión del concentrado de cobre; la digestión tradicional y la digestión ácida asistida por microondas. Para ambos casos se determina el porcentaje de cobre y la concentración en ppm de oro presente en la muestra, con el propósito de comparar la efectividad de los métodos aplicados en metales constituyentes en gran proporción y metales a nivel de trazas presentes en la muestra mineral. Los resultados de la determinación digestión son comparados mediante pruebas de significancia, particularmente mediante la prueba F de snedecor y t-student para 2 variables independientes; comparando los resultados de ambos métodos entre sí ypara la comparación de resultados muestrales de cada tipo de digestión versus el material de referencia. Estas pruebas son aplicadas a los 2 metales a determinar.

Para la cuantificación de cobre se utiliza la yodometría con tiosulfato de sodio pentahidratado 0,1012 N como valorante. Para un óptimo análisis, el mineral debe estar disuelto de forma homogénea en medio acuoso evitando posibles interferencias.

En el caso del oro, debido a su bajo contenido presente en el mineral (orden de los ppm) se determina mediante EAA por ser un método instrumental de alta sensibilidad. Las condiciones del equipo para la experiencia son una llama oxidante, combustible acetileno, aire como oxidante y una súper lámpara de cátodo hueco de oro con una longitud de onda de 242,8 nm. Para este análisis se realiza una curva de calibración, un ensayo en blanco y finalmente el tratamiento de la muestra.Ambas

muestras son leídas, en medio orgánico por el equipo de EAA. Debido al elevado precio de la muestra contenedora del metal precioso y su difícil obtención, se realiza el análisis solo en duplicado para cada tipo de digestión.

El trabajo fue realizado en las dependencias del Laboratorio de Química y Medio Ambiente de la Universidad Técnica Federico Santa María iniciando el trabajo práctico en octubre del 2016 hasta marzo del 2018, 8siendo la finalidad de este trabajo, la determinación cuantitativa de cobre y oro, mediante técnicas yodométricas y por EAA respectivamente, para la comparación de efectividad de los dos métodos de digestión.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Comparar y evaluar la eficacia dedos métodos de digestión de muestras minerales; DT y DAAM por medio de la determinación cuantitativa de cobre y oro en concentrado de cobre.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar los resultados obtenidosen ambos métodos de digestión, tradicional y digestión ácida asistida por microondas, frente a un valor referencial certificado.

- Evaluar la precisión y exactitud de los resultados analíticos obtenidos en ambos métodos.

- Analizar los resultados obtenidos, evaluando los factores que intervienen en cada método.

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES GENERALES

1. CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES GENERALES

1.1. TIPOS DE DIGESTIÓN

1.1.1. Digestión tradicional[20]

Método ampliamente utilizadopara la preparación de muestras, consiste en el tratamiento de una muestra sólida (en este caso el mineral) por medio de un ataque de ácidos a la muestra con la aplicación de calor mediante una plancha calefactora. Lo que se busca con este procedimiento es una solución acuosa con la disolución completa de los analitos, reduciendo además, interferencias por presencia de materia orgánica.

En algunos casos los ácidos pueden interferir en el análisis de algunos metales, y todos ellos proporcionan una matriz más compleja para realizar un análisis espectrofotométrico. Este método hace necesario reducir al máximo la manipulación y los tiempos de proceso, a fin de asegurar una digestión simple, reproducible y segura, además de la intervención de factores como la presión y la temperatura, siendo este último el determinante de la calidad en el proceso de digestión.

1.1.2. Digestión acida asistida por microondas

Es uno de los procedimientos estándar, en la preparación de muestras para el análisis elemental en química analítica.

La muestra es sometida a irradiación electromagnética de alta energía en el tubo de teflón junto a los ácidos recomendados. La radiación microondas, genera una temperatura máxima de trabajo que normalmente está entre 180 a 220ºC dependiendo del tipo de muestra, ya que la temperatura está dada por la orientación de dipolos alterados por dicha radiación, en frecuencias comprendidas entre los 100 MHz y los 3 GHz. En presencia del campo magnético, los dipolos se orientan preferentemente en una determinada dirección, volviendo a un estado desordenado cuando el campo cesa .La fricción entre moléculas, causada por estos movimientos provoca la emisión de energía calorífica. A 2.5 GHz (frecuencia a la que operan los extractores de microondas), el alineamiento de moléculas polares seguido de su correspondiente retorno al estado desordenado, ocurre aproximadamente $5x10^9$ veces por segundo, lo cual provoca un calentamiento sumamente rápido.[1]

La presión dentro del recipiente cerrado se incrementa debido al aumento de la presión de vapor de los reactivos al elevarse la temperatura y de los productos gaseosos de reacciones formados. Los ácidos que se suelen usar son HNO_3 o mezclas de HNO_3 y H_2SO_4.

A esta temperatura se produce la degradación parcial o completa de la muestra. Los reactivos más utilizados para la mineralización de las muestras en el horno de microondas son: ´ácido nítrico, ácido clorhídrico y agua oxigenada. Su elección depende del origen de la muestra. El resultado tras la digestión es una disolución acuosa ácida de la muestra, adecuada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas.

Fuente: Captura fotográfica en laboratorio química y medio ambiente, UTFSM.

Figura 1-1. Horno digestor.

1.1.3. Ventajas asociadas a DT[21]

Este tipo de digestión tiene una ventaja económica importante debido a que el costo del equipo utilizado, que es la plancha calefactora, es abruptamente más bajo que el equipo digestor microondas, llegando a ser un poco más de 1.000 veces más alto el valor del digestor microondas en precio chileno.

Otra ventaja para DT es la fácil manipulación del equipo y la metodología empleada, debido a que el único parámetro configurable dentro del procedimiento es la temperatura de la superficie de la plancha, lo cual no genera confusión con respecto a su aplicación.

Por último, cabe mencionar que se puede hacer una combinación de ácidos para atacar el metal sin un alto riesgo asociado como lo es para un digestor microondas, debido a que una combinación de ácidos deliberada podría genera una explosión por exceso de vapores por diferencias significativas de presión por ebullición de ambos ácidos dentro del recipiente de teflón.

1.1.4. Ventajas asociadas a DAAM[21][22]

La gran ventaja de la digestión con horno microondas frente a la digestión en vaso abierto convencional es la posibilidad de controlar de forma precisa parámetros como la presión o la temperatura, o la posibilidad de digerir la muestra en tiempos muy reducidos, ya que la velocidad de calentamiento dentro del horno es muy alta.

Este método hace necesario reducir al máximo la manipulación de los tiempos del proceso, a fin de asegurar una digestión simple, reproducible y segura, además de la configuración de factores como la presión y la temperatura, siendo este último el determinante de la calidad en el proceso de digestión. También se hace conveniente llevar a cabo la digresión en un sistema cerrado, ya que al contrario de un sistema abierto este no está limitado por el punto de ebullición de la solución del ácido.

El resultado tras la digestión es una disolución acuosa ácida de la muestra, adecuada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas o ensayos volumétricos.

Los beneficios de esta técnica se asocian a la poca contaminación y al corto tiempo de digestión que ocupa. Los recipientes de teflón están herméticamente cerrados, teniendo si una válvula de escape para evitar peligro de explosión. Las principales ventajas de este método son:

- Procedimiento rápido
- Se evitan las pérdidas de compuestos volátiles.
- Es posible la descomposición de muestras complejas
- Se alcanzan de manera segura mayor presión y temperatura
- Evita la exposición directa de gases tóxicos o peligrosos

Las variables que afectan la eficacia de la DAAM son el tipo de horno microondas, el tipo de recipiente, las propiedades y masa de la muestra, los ácidos implícitos, la presión y la temperatura, siendo estos últimos los más determinantes.

1.2. ANALITOS A CUANTIFICAR

1.2.1. Cobre [2]

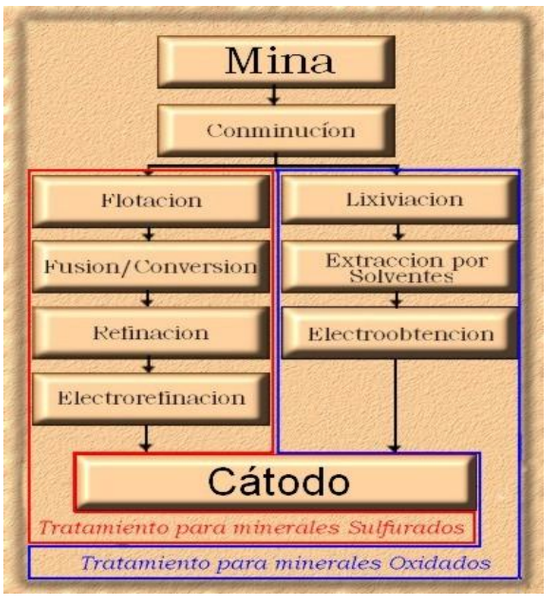
Se trata de un elemento químico de transición simbolizado como Cu en la tabla periódica. Presenta un número másico correspondiente a 29, peso molecular de 63,5 g/mol y configuración electrónica representada en [Ar] $3d^{10}4s^{1}$, presentando dos estados de oxidación traducidos en los iones; Cu^{+} y Cu^{+2}.

Este metal presenta un color rojizo y brillo metálico, el cual se considera un metal blando que cuenta con una dureza 3 en escala de Mohs, además de poseer gran maleabilidad y ductilidad, permitiendo fabricar láminas o hilos bastante finos.Además, el cobre posee una resistencia a la tracción, es decir, al esfuerzo al que se somete un material debido a la aplicación de dos fuerzas distintas que trabajan en sentido opuesto, haciendo que el cuerpo en sí sufra un estiramiento. Dicha resistencia a la tracción tiene un valor de 210 MPa, con límite elástico de unos 33.3 MPa.

Otra de las cualidades destacables de cobre son, su alta conductividad térmica y eléctrica correspondiente a 400W/(K-m) y $58{,}108 \times 10^{6}$ S/m a 20°C respectivamente. La conductividad eléctricadel cobre se tomó como referencia estándar para las magnitudes, desde el año 1913, por lacomisión electrotécnica internacional.

El cobre al estar presente en aleaciones mejora sus características mecánicas, pero en cambio, su conductividad se hace menor. Hay numerosos tipos de aleaciones, las cuales se usan en muchísimos y diferentes objetos, pudiendo aplicarse en diferentes técnicas. Dichas aleaciones se realizan principalmente con elementos tales como el zinc, estaño, aluminio, níquel, berilio, silicio, cadmio, cromo, etc. Industrialmente, se clasifican a las aleaciones del cobre en dos grupos, aquellas aleaciones para la forja, o las aleaciones destinadas al moldeo. Es uno de los metales que puede tenerse en estado más puro, es tenaz en extremo y resistente al desgaste.

El cobre del mundo se extrae principalmente de los sulfuros minerales y óxidos los cuales difieren en la composición elemental predominante de este. Algunos ejemplos de minerales sulfurados son la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Por otro lado ejemplos minerales oxidados son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita. Según la naturaleza de la composición del mineral es la manera de obtención del cobre. En el siguiente diagrama se presentan los métodos de obtención de cobre.



Fuente:http://www.unap.cl/museomin/basededatos/mineria_metalica.htm

Figura 1-2: Tratamiento de obtención de cobre según composición del mineral.

Para la obtención de cobre en compuestos sulfurados debe existir una reducción de tamaño de manera que exista una liberación de los granos minerales desde la matriz. La conminución comienza con el chancado primario de grandes trozos de mineral por acción de fuerzas de compresión. Como el producto generado tiene un tamaño demasiado grande para el tratamiento metalúrgico de concentración, se hace necesario etapas posteriores de molienda, con el objeto de obtener un tamaño óptimo. Luego pasa al proceso de flotación donde desde sus pulpas acuosas por medio de burbujas de gas y a base de sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas, existe una selectividad entre producto deseado y las gangas. Los minerales que flotan se mantienen en una espuma estable en la parte superior de la celda de flotación, de donde son retiradas por rebalse para formar el concentrado. En las etapas de fusión y conversión se busca liberar el Cu por medio de la concentración de este, eliminando la escoria constituida principalmente

por óxidos de sílice y hierro, por medio de altas temperaturas. Como producto de la conversión se obtiene el cobre blíster, un metal impuro con niveles importantes de azufre y oxígeno, además de otros metales que pudiera contener la muestra. El cobre blíster se lleva a refinación a fuego para eliminar el azufre mediante una oxidación controlada generando SO_2. El oxígeno es eliminado después, por la inyección de un reductor gaseoso formando CO_2. El producto es un cobre que se moldea en la forma de ánodos y se envía a una refinería electrolítica donde se obtendrá finalmente un cátodo de cobre.

En esta etapa se puede comercializar el cobre como cobre RAF (refinado a fuego), teniendo que incorporarse a una etapa de acomplejamiento, donde las impurezas como arsénico antimonio y bismuto son escorificadas con carbonatos y eliminadas del cobre. Esta etapa de acomplejamiento se realiza después de la oxidación del azufre y antes de la reducción. Está la opción de realizar refinación electrolítica la cual es un proceso de purificación de cobre metálico que consiste en la aplicación de corriente eléctrica, para disolver cobre impuro, en una celda electrolítica, y depositarlo selectivamente en forma muy pura sobre los cátodos. Parte de las impurezas que acompañan al cobre pasan a la solución acuosa, el resto pasa al barro anódico, desde donde se recuperan las de mayor valor. El cobre electrolítico obtenido alcanza una pureza de 99,99% lo que permite su utilización como conductor eléctrico.

En el caso de minerales de cobre oxidados se tratan comúnmente con lixiviación seguido por la precipitación o electrolisis de la especie de interés en solución. Las pilas de material mineralizado se riegan con una solución de ácidosulfúrico que disuelve el cobre contenido. Luego se procede a una extracción por solvente con el fin de separar especies solubles, elevando la concentración de metales disueltos. Finalmente se lleva a electro obtención donde existe una recuperación del elemento metálico desde una solución de sus iones. La electro-obtención se caracteriza por la utilización de ánodos prácticamente insolubles, sobre los cuales se produce la reacción de oxidación, la que frecuentemente corresponde a la oxidación de agua. Además, emplea cátodos de acero inoxidable, sobre los cuales se deposita el metal. La electrolisis se lleva a cabo en celdas especiales, a través de las cuales se hace circular la solución portadora de la especie disuelta del metal, previamente purificada y concentrada.[3]

A nivel industrial los derivados del cobre más importantes y utilizados son:

Tabla 1-1. Usos industriales de compuestos conformados por Cu

Nombre químico	Formula	Apariencia	Usos
Sulfato de cobre(II) pentahidratado o azul de vitriolo	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$.	Cristales azulados	-Complemento alimenticio animal y alguicida para piscinas
Cianuro cuproso	CuCN	Sólido en polvo blanco, crema o verdoso	-Catalizador de polímeros. -Usado para recubrimientos galvánicos
Óxido cuproso	Cu_2O	Sólido color rojizo	-Usado como pigmento -Usado en aplicaciones como semiconductor
Cloruro cúprico	$CuCl_2$	Sólido de color verde amarillento	-Color azul y verde en pirotecnia catalizador en reacciones de polimerización del cloruro de vinilo
Óxido cúprico	CuO	Polvo pardo a negro	-Pigmento en cerámica para producir esmaltes azul, rojo y verde (y a veces gris, rosa o negro).
Carbonato básico cúprico	$CuCO_3$	Sólido verde agua	-Como pigmento en pintura de paredes, de acuarela y tempera. -Aplicado en usos de alguicidas y fungicidas.
Naftenato de cobre	$C_{12}H_{18}CuO_4$	Líquido resinoso de color azul obscuro,	-Para la prevención de la putrefacción de la madera, telas, cuerdas y redes de pesca. -Repelente de mamíferos

Fuente:Recopilación de datos web. Elaboración propia.

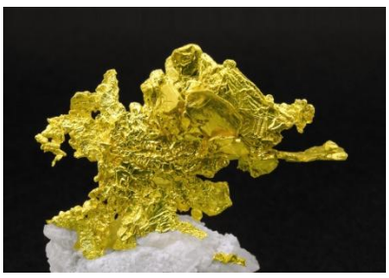
Dentro de las aplicaciones más usadas de los compuestos de cobre se encuentran en la agricultura; como fungicidas e insecticidas, como pigmentos, en soluciones galvanoplásticas, en celdas primarias, como mordentes en teñido y como catalizadores.

1.2.2. Oro[4]

Este elemento metálico de transición, de simbología Au, presenta un número atómico de 79, un peso molecular 196.967 g/mol y estado de oxidación +1 y +3. Al igual que el cobre se ubica en el grupo 12 de la tabla periódica, teniendo una configuración electrónica correspondiente a $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}$. Este metal precioso se caracteriza por tener un color amarillo intenso, una densidad de 19.32 g/cm^3, una alta maleabilidad y resistencia química ante el ataque de oxidantes. Solo existe un isotopo estable del oro, correspondiente al número 197.

El oro tiende a formar complejos, lo que se evidencia en su estado de oxidación mayor, formando enlaces covalentes. Los complejos más estables formados son con halógenos, derivados del azufre y compuestos orgánicos (con enlaces con carbono), luego forma complejos un poco menos estables con oxígeno y fosforo, y finalmente enlaces muy débiles con nitrógeno.

Existen distintos tipos de minerales que tienen en su composición oro entre los cuales se puede destacar el oro nativo (considerado como oro puro por estar compuesto por un 99% app. de oro y el resto de impurezas de plata, cobre hierro y mercurio), la calaverita, la hessita, la petzita, la silvanita entre otros.



Fuente:http://www.fabreminerals.com

Figura 1-3: Oro Nativo

Fuente:http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu

Figura 1-4: Calaverita

Para la obtención de oro a nivel de minería se obtiene principalmente por pilas de lixiviación o PAD. El mineral ya triturado y en forma de arenilla se dispone en el PAD siendo lavada con una solución cianurada por un sistema de riego goteo a goteo buscando transformar al oro en aniones metálicos complejos de auriocianida, pasando de ser insoluble a ser soluble en agua[5]. La reacción es la siguiente:

$$2\ Au + 4\ NaCN + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Na[Au(CN)_2] + 2\ NaOH + H_2O_2 \qquad \text{Ec.1-1.}$$

La mayor parte del agua utilizada en el proceso es reincorporada al circuito cerrado donde se vuelve a reponer el contenido de cianuro en la solución, ya que la solución de cianuro está compuesta aproximadamente de 50 gramos de cianuro por cada 1000 litros de agua. A continuación, el producto del proceso de Merrill Crowe, donde la solución rica en oro y plata es filtrada y limpiada; se le elimina el oxígeno para finalmente añadir polvo de Zinc para precipitar el metal y hacerlo sólido. El tratamiento de aguas de exceso ocurre antes de ser devuelta al medio ambiente, el agua pasa por una planta de tratamiento de aguas de procesos donde se le aplica tratamiento de osmosis Inversa. Finalmente el oro obtenido en el proceso Merrill Crowe es sometido a operaciones de secado en hornos de retortas a 650ºC. Finalmente, el producto obtenido

pasa por un proceso de fundición en horno de arco eléctrico a 1200ºC para obtener el Doré, que es el producto final.[6]

Los usos del oro son variados, ocupado desde circuitos integrados de equipos electrónicos, computadores y telecomunicaciones para evitar la corrosión en condiciones atmosféricas normales, hasta en el campo de la medicina, donde es utilizado en rayos láser para una mayor precisión en el tratamiento de pacientes con cardiopatías o tumores. Otro uso del oro es en estudios químicos en la unión de agentes complejos, como proteínas, para creación de drogas y medicamentos químicos de alta complejidad. Un ejemplo de oro presente en la farmacología es el Auranofín ($C_{20}H_{35}O_9PSAu$) usado en la crisoterapia de padecimientos inflamatorios articulares ocurridos en la artritis reumatoide activa. Otro compuesto altamente usado derivado del oro es el óxido de oro (III) utilizado para preparar el costoso vidrio colorado o vidrio rubino oro, el cual al igual que las suspensiones coloidales de oro, contiene nano partículas esféricas de oro tamaños.

El oro es particularmente apreciado en todo el mundo por sus características distintivas, su baja reactividad (relativamente inerte), resistencia a la oxidación, resistencia mecánica, maleabilidad, extracción no compleja, es escaso, pero no raro, lo que asegura que puedan acuñarse en tamaños prácticos para su manipulación y almacenamiento, tienen punto de fusión relativamente bajo, lo que permite trabajar con lingotes, monedas, joyas. Las sumatoria de todas estas características lo hacen un metal precioso y perdurable en el tiempo.

1.3. MUESTRAS A ANALIZAR

1.3.1 OREAS 934[7]

Corresponde al material de referencia certificado utilizado en este trabajo. En conjunto a otras tipos de muestras de cobre certificadas, es preparada de material extraído de la minera CSA, localizada en la ciudad de Cobar, Australia. La mineralización de esta muestra esta estructuralmente controlada y confinada por un gran número de abruptos cuerpos de inmersión con una importante zona de cizalla. Esta se caracteriza por su bajo grado de alteración de esquisto verde y mineralización epigenética en vueltos por yacimientos de alto grado de complejos o sulfuros masivos o sub-masivos.

Los sulfuros presentes incluyen calcopirita, pirrotina, pirita, esfarelita (o blenda), galena, bornita y cubanita.

Para la preparación del material de referencia constituyente de OREAS 934 se realizan los siguientes pasos:

- Secado hasta llegar a masa constante a 105 °C
- Blend preliminar de minerales de cobre y materiales de limolita estéril
- Multi-etapas de molienda a aproximadamente 99% menor a 75 micrones
- Homogenización final
- Embalaje en unidades de 10 g sellado bajo nitrógeno, en bolsas de papel laminado.

En cuanto a la composición elemental de OREAS 934 se puede apreciar en la siguiente tabla.

Tabla 1-2: Valores certificados de elementos constituyentes de OREAS 934

Table 1. Certified Values, SDs, 95% Confidence and Tolerance Limits for OREAS 934

Constituent	Certified Value	1SD	95% Confidence Limits		95% Tolerance Limits	
			Low	High	Low	High
4-Acid Digestion						
Ag, Silver (ppm)	36.46	3.83	35.38	37.55	32.76	40.17
Al, Aluminium (wt.%)	4.58	0.236	4.31	4.85	4.29	4.87
As, Arsenic (ppm)	11.5	1.3	10.8	12.2	10.5	12.5
Be, Beryllium (ppm)	< 2	IND	IND	IND	IND	IND
Bi, Bismuth (ppm)	527	41.2	509	546	499	556
Ca, Calcium (wt.%)	0.373	0.017	0.356	0.390	0.334	0.412
Co, Cobalt (ppm)	71	3.4	69	72	69	72
Cr, Chromium (ppm)	43.4	6.4	40.3	46.5	40.5	46.4
Cu, Copper (wt.%)	9.59	0.234	9.50	9.68	9.37	9.81
Fe, Iron (wt.%)	18.64	1.052	18.10	19.17	18.26	19.02
K, Potassium (wt.%)	1.51	0.079	1.42	1.60	1.42	1.60
La, Lanthanum (ppm)	26.6	2.51	23.2	30.1	25.3	28.0
Li, Lithium (ppm)	17.3	1.9	15.0	19.5	IND	IND
Mg, Magnesium (wt.%)	1.08	0.075	1.00	1.16	1.03	1.13
Mn, Manganese (wt.%)	0.080	0.002	0.079	0.081	0.079	0.081
Mo, Molybdenum (ppm)	< 2	IND	IND	IND	IND	IND
Na, Sodium (wt.%)	0.160	0.010	0.150	0.169	IND	IND
Nb, Niobium (ppm)	7.82	0.91	6.64	8.99	7.42	8.21
Ni, Nickel (ppm)	28.2	2.46	25.9	30.5	24.9	31.5
P, Phosphorus (wt.%)	< 0.1	IND	IND	IND	IND	IND
Pb, Lead (ppm)	240	18.8	231	248	231	248
S, Sulphur (wt.%)	9.55	1.54	8.71	10.38	9.29	9.80
Sb, Antimony (ppm)	2.51	0.36	2.27	2.75	2.26	2.76
Se, Selenium (ppm)	85	6.3	82	88	81	89
Sn, Tin (ppm)	83	6.1	80	86	81	86
Sr, Strontium (ppm)	29.8	3.1	25.8	33.9	28.1	31.5
Th, Thorium (ppm)	9.59	1.11	8.33	10.85	9.23	9.95
Ti, Titanium (wt.%)	0.216	0.013	0.203	0.228	0.202	0.230
V, Vanadium (ppm)	59	12	46	72	56	62
W, Tungsten (ppm)	34.8	3.45	31.4	38.3	28.7	40.9
Y, Yttrium (ppm)	14.1	1.4	12.6	15.6	IND	IND
Zn, Zinc (ppm)	724	42.2	705	743	705	743
Zr, Zirconium (ppm)	58	5.5	51	66	55	62

Fuente:http://www.ore.com.au/send/file/697

Veintidós laboratorios analíticos comerciales participaron en el programa para caracterizar los analitos informados en la Tabla 1-2. Se emplearon los siguientes métodos para su certificación:

- Digestión por medio de 4 ácidos (HCl-HNO_3-HF-$HClO_4$) con finalizado en ICP-OES, ICP-MS o EEA (21 laboratorios)
- Digestión Aqua Regia con finalizado en ICP-OES, ICP-MS o EAA(20 laboratorios)
- Horno de combustión infrarroja para azufre (19 laboratorios)
- Fusión de borato o piro-sulfato con XRF (12 laboratorios)
- Fusión de peróxido con finalizado en ICP-OES, ICP-MS o EAA (16 laboratorios)

Para el programa se tomaron diez unidades de prueba de 300 g a intervalos predeterminados durante la etapa de embolsado

Para este trabajo, se considera para posteriores evaluaciones estadísticas 21 resultados como tamaño muestral, al ser 21 laboratorios distintos que trabajan con metodologías y condiciones parecidas a las experimentales para este trabajo. Cabe mencionar que tabla 1-2 informa los resultados de los 21 laboratorios mencionados, los cuales ocuparon digestión tradicional por medio de 4 ácidos.

1.3.2 OREAS 991 [8]

Corresponde a un material de referencia certificado de concentrado de oro-plata-cobre proveniente de muestras suministradas por New crest Mining Limited's Valley en las cercanías de Orange, New South Wales, Australia.

El material constituyente de OREAS 991 fue preparado de la siguiente manera:

- Secado bajo nitrógeno ambiental a peso constante a 105°C.
- Fresado de múltiples etapas al 100% menor a 30 micrones.
- Homogenización.
- Empaquetado de unidades de 50 g sellado por nitrógeno en papel laminado etiquetado en bolsas.

La composición elemental de la muestra OREAS 991 es la siguiente.

Tabla 1-3: Valores certificados de elementos constituyentes de OREAS 991

Table 1. Certified Values, SDs, 95% Confidence and Tolerance Limits for OREAS 991

Constituent	Certified Value	1SD	95% Confidence Limits		95% Tolerance Limits	
			Low	High	Low	High
Classical Wet Chemistry						
Cu, Copper (wt.%)	20.66	0.053	20.59	20.73	20.61	20.71
Reduced Charge Fire Assay with Gravimetry						
Au, Gold (ppm)	47.04	0.22	46.70	47.37	46.87	47.21
Lab's Preferred Method						
Ag, Silver (ppm)	48.14	0.90	47.23	49.05	47.16	49.12

Note: intervals may appear asymmetric due to rounding.

Fuente: http://www.ore.com.au/send/file/556

Tabla 1-4: Valores indicativos de elementos constituyentes de OREAS 991

Table 2. Indicative Values for OREAS 991

Constituent	Unit	Value	Constituent	Unit	Value	Constituent	Unit	Value
4-Acid Digestion								
As	ppm	*170*	Co	ppm	*122*	Ni	ppm	*32.0*
Bi	ppm	*< 50*	Fe	wt.%	*26.92*	Pb	ppm	*123*
Ca	wt.%	*1.08*	Mg	wt.%	*0.495*	S	wt.%	*30.77*
Cd	ppm	*< 10*	Mo	ppm	*490*	Sb	ppm	*80*
Thermogravimetry								
H_2O-	wt.%	*0.528*						

Fuente:http://www.ore.com.au/send/file/556

Seis laboratorios de árbitros participaron en el programa para caracterizar cobre, oro y plata utilizando los siguientes análisis

- Cobre por valoración con yoduro (4 labs) o electrogravimetría (2 labs).
- Prueba de fuego de oro a través de carga reducida (10-15 g) con finalización gravimétrica y correcciones para pérdidas de escoria, cobre y plata (6 laboratorios).
- Oro por submuestra reducida INAA para confirmación y evaluación de homogeneidad (1laboratorio).
- Distintos métodos de determinación de plata a través del método escogido por el laboratorio. Esto incluye la digestión de 4 ácidos con finalización con EEA (3 laboratorios) o ICP-OES (1 laboratorio), digestión de 3 ácidos con acabado ICP-OES (1 laboratorio) y ensayo de fuego con acabado gravimétrico (1 laboratorio).

Para los análisis de certificación se consideran representativas las muestras después del proceso de homogenización, considerándose representativo para el lote completo de OREAS 991.

En este trabajo para efecto de cálculos estadísticos se toma un tamaño muestral de 6, debido a que son 6 laboratorios los que informan la cantidad de oro contenido en el mineral en la tabla 1-3.

CAPÍTULO 2: MÉTODO ANALÍTICO

2. MÉTODO ANALITICO

2.1 VOLUMETRÍA

La volumetría corresponde a un método analítico basado en la medición precisa del volumen de una concentración perfectamente conocida el cual reacciona estequiométricamente con el analito de interés en cuestión. Es necesario tener en cuenta conceptos claves dentro de la volumetría como lo son el punto de equivalencia que indica el volumen exacto en el que el agente valorante y el analito de interés, de manera teórica, se encuentran en un equilibrio estequiométrico [9].Otro concepto importante es el punto final, el cual es el punto en que se detecta de forma estimada el punto de equivalencia. El punto final se puede percibir mediante un cambio físico provocado por la desaparición del analito o aparición de exceso de valorante, traducido por lo general en un cambio de coloración del sistema. Para poder observar este cambio físico es necesaria la presencia de un indicador, el cual es una sustancia que realiza un cambio permanente, sin intervenir en la reacción entre la sustancia a valorar y el valorante.
Existen distintos distintas clasificaciones de volumetrías entre las que se encuentran

1. Volumetrías ácido-base
2. Volumetrías de precipitación
3. Volumetrías redox
4. Volumetrías de complejación (complexometrías, quelatometrías)

La volumetría que se ocupa para este trabajo es una volumetría redox, correspondiente a valoración indirecta del Cu con yoduro, esta corresponde a la yodometría.

2.1.1. Yodometría [10]

Esta técnica volumétrica se basa en el equilibrio reversible existente entre el compuesto oxidante; yodo (I_2) y el triyoduro (I_3^-) con el ion reductor yoduro (I^-), constituyendo una parte importante de los métodos volumétricos de oxidación-reducción.

Para comprender analíticamente a fondo la yodometría es útil considerar los variados estados de oxidación del yodo, los cuales se presentan como yoduro (I^-), triyoduro (I_3^-), yodato (IO_3^-) y peryodato (IO_4^-)

La yodometría actúa bajo la adición de un exceso de iones yoduro a una solución que contiene un agente reductor. Los oxidantes se determinan haciéndolos reaccionar con un exceso de yoduro, generándose una cantidad estequiométrica de triyoduro El yodo liberado se valora en disolución débilmente acida con un reductor patrón que se usa como valorante. A continuación se presentan agentes oxidantes fuertes que pueden convertir cuantitativamente el ion yoduro en yodo libre el cual en presencia de yoduro en exceso forma I_3:

Ec.2-1.

- $2\ MnO_4^- + 15\ I^- + 16\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+} + 5\ I_3^- + 8\ H_2O$ $\quad E^o = +0{,}97$ V
- $Cr_2O_7^{2-} + 9\ I^- + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+} + 3\ I_3^- + 7\ H_2O$ $\quad E^o = +0{,}79$ V
- $BrO_3^- + 9\ I^- + 6\ H \rightleftharpoons Br^- + 3\ I_3^- + 3\ H_2O$ $\quad E^o = +0{,}91$ V
- $2\ Ce^{4+} + 3\ I^- \rightleftharpoons 2\ Ce^{3+} + I_3^-$ $\quad E^o = +0{,}90$ V
- $H_2O_2 + 3\ I^- + 2\ H^+ \rightleftharpoons 2\ H_2O + I_3^-$ $\quad E^o = +1{,}23$ V
- $I_3^- + 2\ S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3\ I^- + S_4O_6^{2-}$ $\quad E^o = +0{,}46$ V

Las reacciones para determinación de MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ y H_2O_2 si bien son favorables, no se emplean por carecer de medios para detectar visualmente el punto final además la reacción con $Cr_2O_7^{2-}$ es algo lenta y con H_2O_2 requiere de un catalizador para obtener buenos resultados.

Como existe una relación estequiométrica entre la cantidad inicial de oxidante y la cantidad de I_3^- producida, la determinación de triyoduro proporciona datos de los cuales se puede calcular la concentración del oxidante. Es por esto que para la valoración de I_3^- se usa casi invariablemente una solución estándar de tiosulfato sódico.

$$I_3^- + 2\ S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3\ I^- + S_4O_6^{2-} \qquad E^o = +0{,}46\ \text{V}$$

Ec.2-2.

Este tipo de método se destina a la determinación de sustancias que por sí mismas son oxidantes fuertes y el procedimiento es la reacción previa de esa sustancia con un exceso de yoduro, para formar I_3^-, seguida de la valoración de triyoduro con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio.

Para la evaluación del punto final de la valoración, se ve reflejado en la desaparición del yodo libre, visualizado por una leve coloración amarilla.

2.1.2. Sobre la reacción entre yodo y tiosulfato.[11]

Uno de los factores críticos dentro de la reacción de ambas especies es la del pH del sistema.Cuando el medio presenta valores de pH entre 0 y 7, el avance de la reacción es rápido y transcurre de manera normal. Por otra parte frente a valores relativamente alcalinos el yodo tiende a oxidar al $S_2O_3^{2-}$ a SO_4^{2-} aunque la reacción no es cuantitativa hasta que el pH se vuelve muy alto.

$$4\ I_3^- + S_2O_3^{2-} + 10\ OH^- \rightleftharpoons 2\ SO_4^{2-} + 12\ I^- + 5\ H_2O$$ Ec.2-3.

La naturaleza de la reacción yodo – tiosulfato cambia en solución alcalina porque el yodo (I_3^-) ya no es el oxidante activo.

Por encima de pH 8 o 9 el triyoduro se desproporciona a I^- y ácido hipoyodoso:

$$I_3^- + OH^- \rightleftharpoons 2\ I^- + HIO$$ Ec.2-4.

En este último, el HIO parece que es la sustancia que oxida más fácilmente el $S_2O_3^{2-}$ a SO_4^{2-}:

$$4\ HIO + S_2O_3^{2-} + 6\ OH^- \rightleftharpoons 4\ I^- + 2\ SO_4^{2-} + 5\ H_2O$$ Ec.2-5.

Sin embargo la química del yodo en medios alcalinos se complica más por el desproporcionamiento del ácido hipoyodoso a IO_3^- y I^-:

$$3\ HIO + 3\ OH^- \rightleftharpoons IO_3^- + 2\ I^- + 3\ H_2O$$ Ec.2-6.

Como reacciones secundarias de esta naturaleza no son únicas en la valoración de yodo con tiosulfato, el uso satisfactorio de valorantes de yodo o I_3^- está restringido a soluciones con valores de pH menor que 8.[12]

2.1.3 Determinación del punto final

Esta etapa de la valoración hace mención a cuando se han igualado los miliequivalentes del analito con el valorante el cual se traduce posteriormente en un viraje que se percibe con la desaparición de yodo,

En las reacciones redox el punto final puede determinarse de varias maneras que sinópticamente pueden agruparse así:

a) Sin indicador (el reactivo actúa como auto indicador, por ejemplo $KMnO_4$; I_2).
b) Con indicador externo (por ejemplo difenilcarbazida).
c) Con indicador interno:
d) Reversibles o redox verdaderos (por ejemplo: difenilamina).
e) Irreversibles (por ejemplo: heliantina).

f) Específicos (por ejemplo: almidón)

g) Por métodos electrométricos (potenciometría).

De los casos de interés en este trabajo, cabe mencionar:

a) Titulaciones sin indicador:

El yodo en soluciones medianamente diluidas que contengan I^- presenta un color castaño. En soluciones acuosas muy diluidas el color es amarillo y no es necesario el empleo de indicador cuando se usan soluciones de normalidad mayor de 0,02 N, no obstante la comodidad del uso del almidón es casi de rigor.

La desaparición del color del yodo (I_3^-) es de por si una manera sensible para localizar el punto final, siempre que el yodo sea la única sustancia coloreada del sistema. El I_3^- que es la forma predominante del yodo en medios de yoduro acuoso tiene color pardo amarillento.

En los métodos analíticos en que interviene el yodo no son necesarios los indicadores redox normales, porque se dispone de almidón, un indicador interno sensible que experimenta una interacción enormemente específica con yodo. El yodo libre forma un color azul muy intenso con almidón disperso coloidalmente y esta coloración sirve de indicación de la presencia de yodo. El almidón no ha de estar presente en la solución que se valora hasta que la concentración de I_2 libre no es bastante baja, pues grandes cantidades de yodo causan coagulación de la suspensión de almidón y promueven además la descomposición de esta sustancia. Por esto la solución de almidón no habrá de agregarse hasta las proximidades del punto final en los métodos indirectos.

Este indicador debe usarse a temperatura ambiente pues la sensibilidad disminuye señaladamente a temperaturas más altas.

Los ácidos descomponen el almidón por una reacción de hidrólisis y por ello el almidón no habrá de usarse en medios fuertemente ácidos ni se dejara demasiado tiempo en soluciones de acidez, incluso moderada. Actualmente se postula que dicha coloración es debida a la formación de un “Clatrato” o compuesto de inclusión, en el cual los átomos de I_2 quedan atrapados en una red o jaula constituida por los anillos de Maltosa que componen la Amilasa.

2.1.4. Estabilidad y consideraciones para solución de tiosulfato de sodio

Normalmente para este tipo de análisis es frecuente utilizar tiosulfato sódico pentahidratado, el cual no es considerado un estándar primario debido a que en sus aplicaciones tiende a perder parte de su hidratación o a oxidarse por exposición a la luz.

Es por este motivo que se procede a pesar los cristales de $Na_2S_2O_3.x\ 5\ H_2O$ y disolverlos en agua destilada preparando una solución de concentración aproximada que se valora con $K_2Cr_2O_7$ o KIO_3 como estándar primario.

Entre los factores que influyen en la estabilidad de una solución de tiosulfato se encuentran la presencia de impurezas, la exposición a la luz, presencia de metales pesados y presencia de bacterias consumidoras de azufre.

2.2 ESPECTROFOTOMETRÍA:

Las técnicas espectrofotométricas son aquellas que permiten interpretar la interacción entre la luz y la materia por medio de la magnitud y frecuencia con que la luz u otra radiación electromagnética es absorbida o reflejada por una determinada sustancia química.

2.2.1 Radiación electromagnética

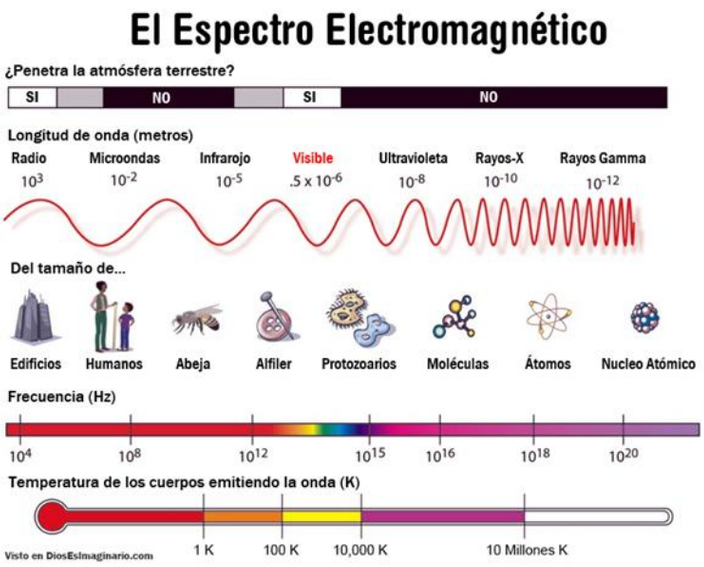
Este tipo de radiación se forma por la combinación de campos eléctricos y magnéticos, que se propagan a través del espacio en forma de ondas portadoras de energía.

Las ondas electromagnéticas tienen las vibraciones perpendiculares a la dirección de propagación de la onda, viajando a través del espacio sin necesitar de un medio material para propagarse. Por este motivo, se las clasifica entre las ondas transversales.

2.2.2. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético es el rango de todas las radiaciones electromagnéticas posibles. El espectro de un objeto es la distribución característica de la radiación electromagnética de ese objeto. El rango de este se extiende desde las bajas frecuencias usadas para la radio moderna (extremo de la onda larga) hasta los rayos

gamma (extremo de la onda corta), que cubren longitudes de onda de entre miles de kilómetros y la fracción del tamaño de un átomo, como se muestra en la figura 2-1.



Fuente: espectrometría - http://www.espectrometria.com

Figura 2-1. Diagrama del espectro electromagnético

2.2.3 Espectrofotometría de absorción atómica (EAA) y sus principios.

La espectrofotometría de absorción atómica es un método instrumental de la química analítica que permite medir las concentraciones específicas de un material en una mezcla y determinar una gran variedad de elementos. Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de un elemento particular (el analito) en una muestra y puede determinar más de 70 elementos diferentes en solución o directamente en muestras sólidas.

La espectroscopia de absorción atómica fue utilizada por vez primera como una técnica analítica, y los principios subyacentes fueron establecidos en la segunda mitad del siglo XIX por Robert Wilhelm Bunsen y Gustav Robert Kirchhoff, ambos profesores de la Universidad de Heidelberg, Alemania.

La forma moderna de la espectroscopia de absorción atómica fue desarrollada en gran parte durante la década de 1950 por un equipo de químicos australianos. Fueron dirigidos por Alan Walsh.

Fuente: Wikipedia – es.wikipedia.org

Figura 2-2. Equipo de espectroscopia de absorción atómica por llama.

El uso de la técnica de espectrometría de absorción atómica, está basado en relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado.Cuando un haz de luz con una intensidad P' atraviesa una solución con una especie que absorbe, esta intensidad disminuye a P. La transmitancia T de la solución se define como la fracción de la radiación incidente que transmite la solución.

La absorbancia (Ec. 2-7) se relaciona con la transmitancia (Ec.2-8) en forma logarítmica como se muestra en la siguiente ecuación 2-9:

$$A = \log \frac{P'}{P}$$ Ec.2-7.

$$T = \frac{P}{P'}$$ Ec.2-8

$$A = -\log T$$ Ec.2-9

Donde:

A: Absorbancia

T: Transmitancia

P_0:Intensidad rayo incidente

P: Intensidad de luz que viene de la muestra

La ley de Beer, relaciona la absorbancia linealmente con la concentración de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación y se expresa mediante la ecuación 2-4.

$$A = abc \; ; o \; A = \varepsilon bc$$ Ec.2-10.

A= Absorbancia

b= Espesor de celda en cm

c= Concentración de la especie absorbente

a o ε = Constante de proporcionalidad (absortividad)

Como la cantidad de energía que se pone en el atomizador del equipo (llama) es conocida, y la cantidad restante se puede leer en el otro lado de salida, específicamente en el detector, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tiene lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

2.2.4 Instrumentación [14]

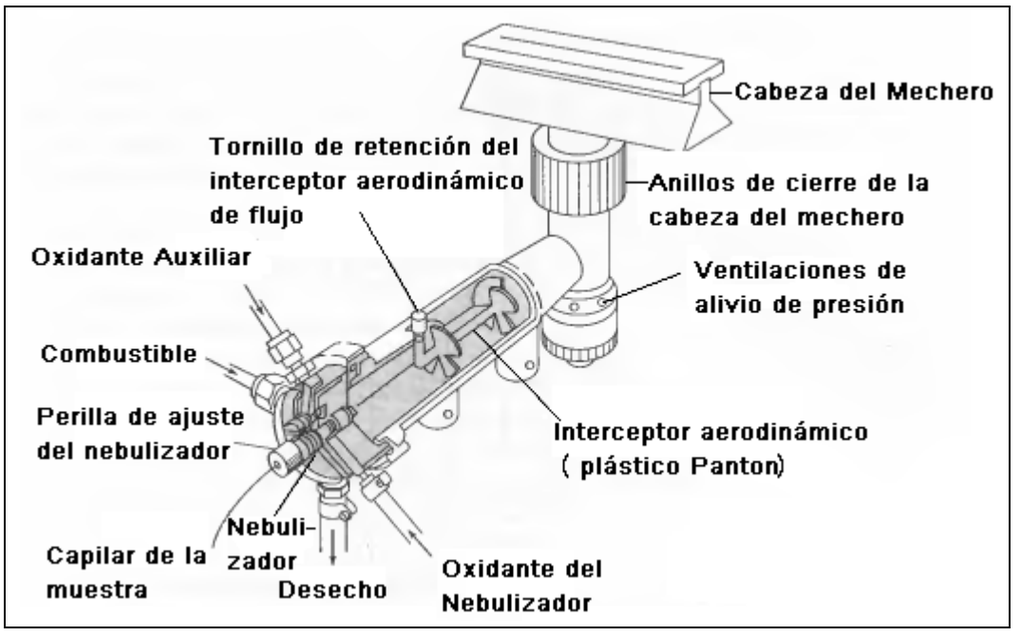
Los componentes básicos de un espectrómetro de absorción atómica son: un sistema de atomización que suministre energía suficiente para la disociación del analito y la formación de átomos libres, junto a un nebulizador, una fuente de radiación que emita la línea espectral del elemento de interés, un chopper, un monocromador para aislar la línea espectral medida., un detector acoplado con un sistema medidor o de registro de los datos obtenidos.

2.2.4.1 Atomizador de llama

Su función es convertir los átomos combinados de la muestra en átomos en estado fundamental, para ello es necesario suministrar a las muestras una cantidad de energía suficiente para disociar las moléculas, romper sus enlaces y llevar los átomos al estado fundamental.

Para atomizar la muestra normalmente se usa como atomizador una llama. Una de las cualidades más importantes es la altura de la llama sobre la cabeza del mechero, la cual se puede controlar mediante un ajuste del flujo de mezcla de combustible. Un haz de luz pasa a través de esta llama en el lado más largo del eje (el eje lateral) e impacta en un detector.

Los mecheros empleados en espectroscopia de llama suelen ser de flujo laminar con premezcla como el que se observa en la figura 2-3, estos proporcionan una llama relativamente estable con una longitud de trayecto larga, propiedades que suelen mejorar la sensibilidad para la absorción atómica y la reproducibilidad.



Fuente: Ancap - www.ancap.com.uy

Figura 2-3. Mechero de flujo laminar

2.2.4.2 Nebulizador:

Cuando una solución acuosa de sales inorgánicas disueltas es aspirada y dirigida hacia una flama, en esta ocurre una serie de eventos que conducen a la formación de átomos en la misma. Un quemador de premezclado o de flujo laminar mostrado posee la siguiente secuencia de pasos en su operación:

- Inicialmente la muestra líquidadebe ser conducida al quemador. Esto se realiza cuando el oxidante (por ejemplo aire) se introduce a través de un tubo diseñado, de manera tal que se genera un vacío, lo cual produce la succión de la muestra líquida a través del tubo capilar. Esto mismo favorece la formación de pequeñas gotas en forma de rocío, producidas cuando la solución se hace impactar sobre un cuerpo sólido de diseño y geometría adecuada.
- El combustible necesario, (generalmente acetileno) se introduce directamente a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional. Debido a que el oxidante que se introduce a través del nebulizador no es suficiente para una adecuada combustión.
- El resultado es que el quemador lleva finalmente una mezcla de oxidante (aire) y combustible (acetileno) que transportan pequeñas gotas de rocío de la muestra aspirada.

- Otra de las líneas conectadas a la cámara del nebulizador es el tubo de drenaje. La finalidad de este es desechar las gotas que por su gran tamaño condensan en el deflector de flujo o esfera de impacto.
- Las pequeñas gotas formadas, son arrastradas por el flujo de gases (oxidante y combustible) que también entran a la cámara de mezclado del nebulizador y que sustentan la reacción de combustión en el quemador.
- Únicamente las partículas que tienen tamaños menores de 10 mm, lo que representa solo una pequeña fracción del volumen de muestra aspirada llega finalmente al quemador, más del 90% de la solución es desechada a través de un tubo de drenaje que el nebulizador tiene para este fin.[24]

2.2.4.3. Lámpara de cátodo hueco

Este tipo de fuente de radiación es de las ampliamente difundidas en la EAA. Las lámparas de cátodo hueco (figura 2-4) consisten de un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos; uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de un cilindro hueco, en el interior del cual se encuentra depositado en forma de una capa el elemento metálico que se va a excitar.

El cátodo es la terminal negativa y el ánodo es la positiva, cuando se aplica una diferencia de potencial entre las dos terminales ocurre una serie de eventos.

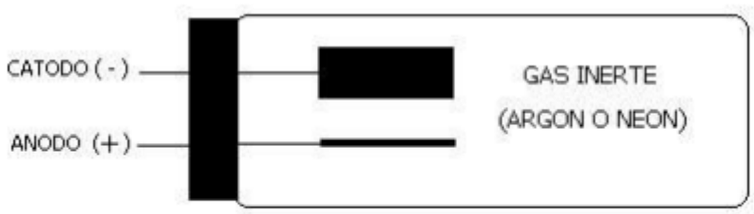


Figura 2: Lámpara de cátodo hueco.

Fuente: Ancap - www.ancap.com.uy

Figura 2-4. Lámpara de cátodo hueco

En el caso de las superlámparas (la cual será utilizada para este trabajo), se caracterizan por tener un funcionamiento similar pero con un sensibilidad y estabilidad mayor a una lámpara de cátodo hueco convencional,con una estrecha anchura de linealidad y una gran reducción de los espectros de no resonancia proporcionan una curva de calibración prácticamente lineal.

Las superlámparas se recomiendan particularmente para las siguientes determinaciones en absorción atómica:

• Elementos con el espectro de resonancia en el UV lejano donde la eficacia instrumental es reducida. Ejemplos: arsénico y selenio.

• Elementos con un espectro complejo, cuando se necesita una mejor relación señal/ruido. Ejemplo: el análisis de niquel/hierro.

• Para determinaciones cerca del límite de detección. En algunos casos, se mejora 10 veces el límite de detección de un elemento. Esta lámpara produce intensos espectros con anchuras de banda estrechas y están disponibles en un número mucho mayor de elementos [19]

2.2.4.4. Obturador rotatorio (Chopper)

El efecto de la emisión del analito se supera con la modulación de la salida de la radiación de la fuente, de modo que fluctúe a una frecuencia constante. Así el detector recibe una señal continua de la flama y una alterna de la lámpara que convierte en los tipos correspondientes de corriente eléctrica.

Para esto se utiliza un chopper que focaliza la radiación en un ángulo en particular (en vez de 360º).

2.2.4.5. Monocromador

Tienen como función seleccionar la línea de absorción, separándola de las otras líneas de emisión emitidas por la lámpara de cátodo hueco. Los aparatos comerciales suelen venir equipados con monocromadores del tipo de prima o red de difracción.

2.2.4.6. Detector

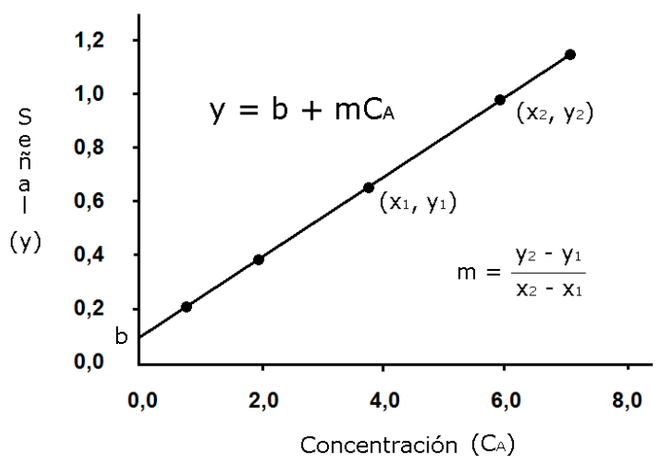
El detector posee la función de medir la intensidad de la radiación antes y después de la absorción de la muestra. A partir de los valores obtenidos se podrá calcular la radiación absorbida. En los aparatos comerciales se emplean tubos fotomultiplicadores.

2.3 CUANTIFICACIÓN

2.3.1. Cuantificación método EAA

2.3.1.1. Curva de calibración

La curva de calibración es un método muy utilizado en química analítica para determinar la concentración de una sustancia (analito) en una muestra desconocida, sobre todo en disoluciones. El método se basa en la relación proporcional entre la concentración y una determinada señal analítica (propiedad). Conociendo esta relación, será posible conocer la concentración en una muestra dada mediante la medida de esa señal. La relación concentración – señal se suele representar en una gráfica a la que se le conoce como curva de calibración o curva de calibrado como se observa en la figura 2-5.



Fuente: curiosoando – www.curiosoando.com

Figura 2-5. Ejemplo curva de calibración

A partir de la curva de calibración (conjunto de concentraciones que describen el intervalo en el cual se deberá cuantificar el compuesto por analizar) y a fin de asegurar que la recta encontrada con los puntos experimentales se ajusta correctamente al modelo

matemático de la ecuación se calculan los valores de la ordenada al origen, la pendiente y el coeficiente de determinación (r^2).

2.3.1.2. Coeficiente de correlación (r)

El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre "x" e "y". Se considera como aceptable si el valor entregado de coeficiente de correlación es próximo a 1, mientras más próximo, mayor será la correlación y relación lineal. De igual modo, cuando se habla de coeficiente de determinación (r^2) considerándose un valor optimo un 0,999 como criterio de aceptación para un análisis químico.

2.3.1.3. Coeficiente de variación de los factores de respuesta (f)

Coeficientes de variación de los factores de respuesta (f), es la relación entre la lectura o respuesta (área) y la concentración como se muestra en la ecuación 3-5. Puede considerarse como una aproximación a la sensibilidad de calibrado.

Los factores de respuesta calculados deben ser semejantes entre si y cercanos al valor de la pendiente, se recomienda valores no superiores al 2 % al coeficiente de variación expuesto en la ecuación 2-14.

$$f = \frac{y_i}{x_i} \qquad \text{Ec. 2-11}$$

"γ_i" =Respuesta(Absorbancia)

"χ_i" = Concentración (µg/ml)

$$\%CV = \frac{desviaciónestandardelosfactoresderespuesta}{Promediodelosfactoresderespuesta} \times 100 \qquad \text{Ec. 2-12}$$

2.3.2 Cuantificación para volumetría y EAA

2.3.2.1. Promedio o media muestral

Es un estadístico cuantitativo el cual deriva de un conjunto de datos de una muestra. El objetivo de la media es estimar o inferir características de una determinada población, fijando así, un modelo estadístico. La media se calcula según la Ec. 2-

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$ Ec. 2-13

Donde x: suma de los datos de la muestra

n: número total de elemento de la muestra

2.3.2.2. Desviación estándar

La desviación típica o desviación estándar es una medida de dispersión para variables de razón (variables cuantitativas o cantidades racionales) y de intervalo. Se define como la raíz cuadrada de la varianza de la variabley se expresa de la siguiente forma ilustrada en la ecuación 2-14.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - promedio)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum(x - \overline{x})^2}{(n-1)}}$$ Ec. 2-14

Donde:

x: valor de la variable
$\bar{x}$: media aritmética
n: tamaño de la muestra

2.3.2.3. Varianza

La varianza es una medida de qué tan disperso es un conjunto de datos que ostenta una variable aleatoria respecto a su esperanza . Si la varianza es pequeña, significa que los valores del conjunto están bastante agrupados. Si la varianza es grande, significa que los números están más dispersos.

$$s^2 = \frac{\sum(x - \overline{x})^2}{(n-1)}$$ Ec. 2-15

Donde:

x: valor de la variable
$\bar{x}$: media aritmética
n: tamaño de la muestra

2.3.2.4. Exactitud

El término exactitud indica la proximidad de la media de una serie de datos al valor que se acepta como verdadero (en este caso el valor referencial certificado). La

exactitud se expresa en términos de porcentaje de recuperación media $\bar{x}$ y el valor aceptado μ.

$$\frac{X_m}{\mu} * 100$$

Ec. 2-16

Por lo que a mayor % de recuperación obtenido, mayor es la exactitud de los valores entregados

2.3.2.5. Precisión

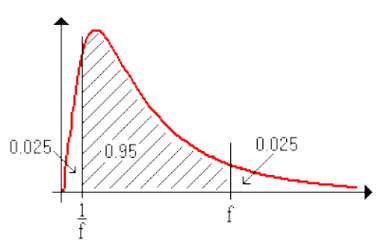
La precisión indica la reproducibilidad de los resultados y puede definirse como la concordancia entre los valores de dos o más medidas obtenidas de la misma manera y para la misma muestra. Se realiza la estimación de la precisión intermedia se realiza con el cálculo del coeficiente de variación de las muestras tratadas en cada día, utilizando la formula expuesta en la ecuación 2-16.

$$CV\ \% = \frac{S}{\bar{X}} * 100$$

Ec. 2-17

2.3.2.6. Distribución F de Snedecor [15]

Es un estadístico de distribución de probabilidad continua, el cual es usado en contrastes asociados a comparaciones entre las varianzas de dos poblaciones normales.Fundamentalmente en el análisis de la varianza, técnica que permite detectar la existencia o inexistencia de diferencias significativas entre muestras independientes y que es, por tanto esencial, en todos aquellos casos en los que se quiere investigar la relevancia de un factor en el desarrollo y naturaleza de un método.



Fuente: http://www.agro-montpellier.fr/cnam-lr/statnet/tables.htm

Figura 2-6. Grafico F de Snedecor con 95 % de confianza

Donde 1/f, representa el límite inferior determinado por el F tabulado con un 95% de confianza y α= 0,025 mientras que f determina el valor límite máximo ambos dependientes de los grados de libertad que tengan las muestras a comparar. Al determinar el F experimental, si este supera el valor máximo, o queda por debajo del valor mínimo el estudio de hipótesis efectuado se rechaza concretando que ambas medidas son significativamente diferentes, caso contrario si se encuentra dentro de la zona limitada, entonces se acepta la hipótesis concluyendo que las varianzas no son significativamente diferentes.

Para obtener el valor del cálculo de F de snedecor se aplica el cociente de las varianzas implicadas en el análisis, dejando el mayor valor en el numerador.

2.3.2.7. Distribución t de stundent[16]

Esta prueba permite comparar las medias de dos grupo de datos y determinar si entre estos parámetros la diferencia es estadísticamente significativa. Se determina el valor t de student experimental, este valor posteriormente se compara con el llamado valor crítico, este valor se obtiene de la tabla de t-student para un determinado porcentaje de confiabilidad (normalmente se utiliza el 95% de confianza, es decir, un valor α de 0,05). Si no existen diferencias significativas entre 2 grupos, la t calculada debería ser inferior al t crítico (o conocido también como t de tabla)

Para la aplicación de este estadístico es necesario realizar previamente el test F de snedecor para ver la homogeneidad de los datos, ya que condiciona la fórmula empleada en el cálculo de test t de student.

Si el resultado test F de snedecor da como resultado que las varianzas no son significativamente diferentes se toma en cuenta para el cálculo el factor de varianzas conjunta. A continuación se presentan las ecuaciones de t de student para varianzas homogéneas en la Ec. 2-18 y las de varianzas conjuntas en la Ec. 2-19:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_a - \bar{x}_b|}{s_{x1x2}\sqrt{\frac{1}{n_a}+\frac{1}{n_b}}}$$ Ec. 2-18

$$s_{x1x2} = \sqrt{\frac{(n_a-1)s_a^2+(n_b-1)s_b^2}{(n_a+n_b-2)}}$$ Ec. 2-19

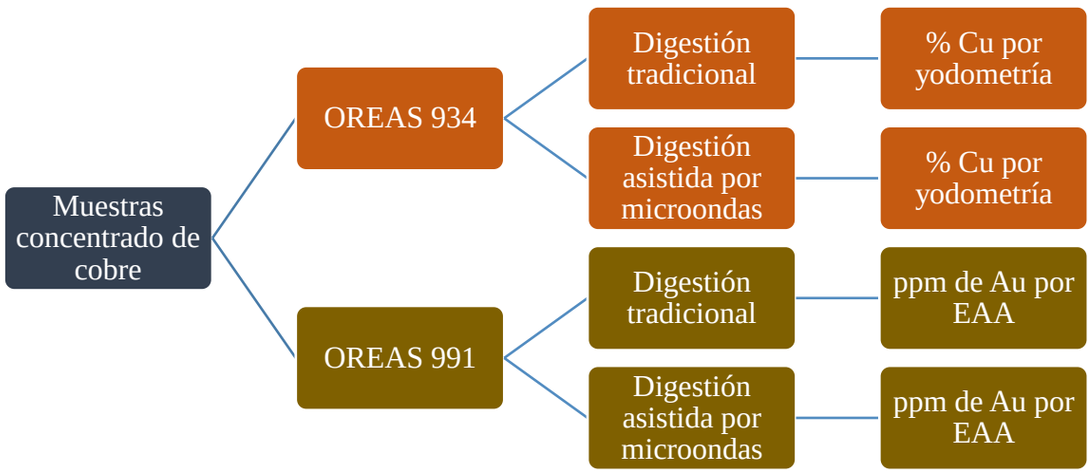
Si el resultado F de snedecor tiene como resultado varianzas heterogéneas, siendo estas significativamente diferentes, se omite el factor de varianzas conjuntas y se aplica la siguiente formula

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_a - \bar{x}_b|}{\sqrt{\frac{s_a^2}{n_a} + \frac{s_b^2}{n_b}}}$$ Ec. 2-20

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. METODOLOGIA



Fuente: Elaboración propia.

Figura 3-1. Diagrama procedimiento analítico global

3.2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Análisis cuantitativo del porcentaje de cobre y ppm de oro en muestras diferentes de concentrado de cobre, ambas mediante 2 métodos distintos de digestión; DT y DAAM, los cuales serán comparados en términos de eficiencia y eficacia frente a un valor referencial certificado del contenido real del analito de interés. La técnica ocupada para la determinación de cobre para ambos tipos de digestión es por medio de yodometría, mientras que para la determinación de oro en la muestra OREAS 911 es determinada por técnicas espectrofotométricas, específicamente por EAA.

Para ambas técnicas es esencial el tratamiento de la muestra, antes de todo dejando en solución los analitos de interés, otorgando una matriz libre de interferentes e impurezas a la hora de realizar la valoración o lecturas según corresponda. Además es necesario liberar al analito de interés de otros metales de propiedades parecidas que

puedan afectar en los análisis. A continuación se presentan las condiciones de cada técnica con su respectivo analito.

3.2.1. Yodometría para determinación de Cu

3.2.1.1. Técnica [12]

Técnica basada en el equilibrio reversible existente entre el compuesto oxidante yodo (I_2) o el triyoduro (I_3^-) con el ion reductor yoduro (I^-), constituyendo una parte importante de los métodos volumétricos de oxidación-reducción.

La yodometría actúa bajo la adición de un exceso de iones yoduro a una solución que contiene un agente. Los oxidantes se determinan haciéndolos reaccionar con un exceso de yoduro, generándose una cantidad estequiométrica de triyoduro El yodo liberado se valora en disolución débilmente acida con un reductor patrón, como tiosulfato de sodio o arsenito sódicos; el primero de estos compuesto se utiliza con más frecuencia.

En el caso de este trabajo, el Cu(II) reacciona en medio débilmente ácido con los iones yoduro, para dar triyoduro y yoduro de cobre(I) insoluble. La reducción de Cu^{+2} por acción del ion yoduro ocurre globalmente del siguiente modo

$$2Cu^{+2} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_2$$

$$2S_2O_3^{-2} + I_2 \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{-2}$$

Ec. 3-1

Es por esto que el yoduro actúa como reductor del ion Cu^{+2} y precipitante del Cu^+. Finalmente el yodo liberado es el que se titula.

Es importante que el pH de la disolución sea el adecuado, ya que si es demasiado ácido se producen errores por oxidar el oxígeno del aire al yoduro, y si es demasiado alto la reacción no transcurre de forma cuantitativa.

Una de las dificultades del yodometría con cobre, es la identificación del punto final, debido a que el CuI, tiende a adsorber cantidades apreciables de yodo. La solución a este problema consiste en añadir KSCN, en el momento previo de llegar al punto final. La formación de CuSCN hace que el yodo adsorbido sea liberado a la solución, debido a que el CuSCN es menos soluble que CuI y tiene menor tendencia a absorber yodo.

$$CuI\ (n\ moles\ de\ I_2) + SCN^- \rightleftharpoons CuSCN + I^- + I_2\ (liberado)$$ Ec. 3-2

$$2S_2O_3^{-2} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{-2} + 2I^-$$

3.2.1.2 Consideraciones

Algunas reacciones que implican ciertos reductores son reversibles a cierto valor de pH, por lo que según el reductor ocupado se debe tener conocimiento de su naturaleza para ajustar cuidadosamente el pH antes del inicio del análisis. Un claro ejemplo de este evento es cuando se valora con H_3AsO_3, el cual a pH menor a 4 es reversible

Para una yodometría hay que considerar como fuente de error para la titulación la volatilidad del yodo, lo cual se puede evitar con un exceso de yoduro y enfriando la mezcla de titulación. Otro factor que involucra error para la valoración es la oxidación por acción del aire de yoduro a yodo. Esto se puede evitar añadiendo hielo seco a la mezcla de la titulación para desplazar el aire del matraz erlenmeyer.

3.2.2. EAA para oro

3.2.2.1. Técnica

En el caso de absorción atómica para oro, se procede a elegir una super lámpara de cátodo hueco de oro, la cual contiene un cátodo cilíndrico de metal que contiene al metal de excitación y un ánodo. Esta superlámpara se diferencia de una lámpara común de cátodo hueco por su mayor sensibilidad. Cuando se aplica un alto voltaje, los átomos de oro se excitan, produciendo la luz, que en este caso genera una longitud de onda de 242.8nm con una corriente en la lámpara de 12,00 mA.

El tipo de llama utilizada es la de aire-acetileno, la cual alcanza temperaturas que bordean entre los 2100 a 2400 °C

A partir de estándares de dilución se genera una curva de calibración, la cual representa de forma gráfica, la señal que mide el espectrofotómetro (absorbancia en este caso) en función de la concentración de Au.

Estos puntos en la curva representan un conjunto de concentraciones conocidas del analito Au, describiendo el intervalo entre los cuales se encuentra la muestra a cuantificar, formando así, una proporcionalidad entre las lecturas, generando una linealidad en los resultados.

Al tener las muestras ya tratadas, con el analito en solución separado de interferentes y con las diluciones pertinentes, se procede a leer la muestra en el equipo, el cual por medio de la atomización de los analitos realiza un transporte de la disolución que contiene el analito; para una posterior nebulización, entrando al proceso de desolvatación. Una vez desolvatado la solución es vaporizada, teniendo como fin el equilibrio de las especies vaporizadas; para medida de absorción de radiación atómica.

3.2.2.2 Consideraciones:

La determinación directa de oro de la muestra geológica no es posible debido a las interferencias espectroscópicas severas tales como material de ganga que interfiere en la lectura, haciendo esencial la separación de oro de la ganga contenida en la matriz antes del análisis. La extracción con solvente se lleva a cabo para purificar la solución lixiviada con el fin de minimizar la interferencia causada por los minerales de ganga antes del análisis del contenido de oro.A través de esta operación de transferencia de masas en un sistema de dos fases líquidas inmiscibles, el ión metálico de interés en medio acido puede distribuirse a la fase orgánica de manera fácil debido a la efecto de solvatación que sustituye las moléculas de agua de solvatación que rodea al ion metálico en disolución, haciéndolo soluble en la fase orgánica, mejorando laextracción de oro y su límite de cuantificación. Las interferencias de elementos de la ganga, especialmente Fe, podrían existir como evidencia de formación de Fe en gruposde diferentes compuestos (sulfuros, óxidos, silicatos y carbonato) y posibles vetas de cuarzo que contiene material refractario.El Fe contenido, es un interferente en esta experiencia, pudiendo alterar o incluso suprimir los resultados de la señal.

Puesto que la muestra OREAS 991 contiene un valor indicativo de Fe de un 26,92 % en peso, es de considerar para el análisis de resultados.Las interferencias pueden evitarse mediante la elección correcta de estándares y condiciones para un análisis. Los efectos de matriz procedentes de otros constituyentes en muestras complejas por lo general llevar a la disminución de la sensibilidad y la detectabilidad de los métodos utilizados.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se presentan los implementos utilizados para los análisis, como también la explicación de los procedimientos llevados a cabo para cada análisis.

3.3.1. Materiales

Se presentan los materiales necesarios para el desarrollo de los análisis, en busca de los analitos de Cu y Au

- Material usual de laboratorio.

3.3.2. Equipos

Se presentan los equipos necesarios para el desarrollo de los análisis, en busca de los analitos de Cu y Au

- Horno microondas ANTON PAAR, Multiwave 3000.
- Módulo evaporador.
- Balanza analítica Sartorius Modelo ED2254
- Superlámpara cátodo hueco de oro. Photron PTY. Ltd.
- Espectrofotómetro de absorción atómica GBC MODELO Savant AA.

3.3.3. Reactivos y soluciones

3.3.3.1. Reactivos y soluciones para análisis de Cu

- Solución de CH_3COOH 99%, densidad = 1,050 g/L
- Solución de $Na_2S_2O_3*5H_2O$estandarizada 0,1012 N en 1L
- Solución de almidón 1%
- Agua desionizada
- NH_4OH 23 – 25%
- KI sólido grado p.a
- NH_4F_2H sólido grado p.a
- $Na_2S_3O_3$ 0,1 N, solución estándar 0,1 N
- NH_4SCN (10 g por cada 100mL)

3.3.3.2. Reactivos y soluciones para análisis de Au

- Solución estándar de oro de 1000 ppm
- Ácido Nítrico (d= 1.4 aproximadamente 65 % m/m)
- HCl (d=1,19 g/ml, 32% m/m)
- Metilisobutil cetona p.a
- Agua regia: 1 parte en volumen de HNO_3 en 4 partes en volumen de HCl.

3.3.4. Preparación de soluciones

3.3.4.1. Preparación de solucionespara determinaciónde Cu

3.3.4.1.1Solución de $Na_2S_2O_3*5H_2O$ 0,1012 N

Se disuelven 12,6012 g de $Na_2S_2O_3*5H_2O$ en agua destilada y se diluyen en 1L de agua destilada. Luego de esto traspasar a botella ámbar. La solución de $Na_2S_2O_3*5H_2O$se valora una con un estándar primario de KIO_3 0,0999 N enfrentado 10 ml de la solución de $Na_2S_2O_3*5H_2O$. Se realiza un triplicado y el valor promedio se considera la concentración normal de la solución de $Na_2S_2O_3*5H_2O$

3.3.4.2. Preparación de soluciones para determinación de Au

3.3.4.2.1 Puntos de la curva de calibración para oro.

Se prepara una solución de 100 ppm a partir de una solución estándar de 1000 ppm. Se toma una alícuota de 10 ml con una pipeta aforada y se diluye en un matraz aforado de 100 ml

Posteriormente se prepara un estándar solución de 10 ppm de oro y a través de esta se preparan estándares en medio orgánico tomando 2,5 ml, 5 ml y 15 ml y 50ml. Colocar en un embudo de decantación de 500 ml y agregar 100 ml de agua, 50ml de HCl y 50 ml de metilisobutil cetona, tapar y agitar por 3 min. Separar la fase orgánica en matraz 50 ml. Se obtienen estándares de 0,5 ppm, 1 ppm, 3,0 ppm y 10 ppm

3.3.5. Procedimiento

Se presentan los procedimientos realizaos para la determinación de cobre y oro mediante yodometría y EAA respectivamente.

3.3.5.1. Determinación de Cu por medio de yodometría

Se realizan 2 tipos de digestión encontrando a modo de comparar

3.3.5.1.1Determinación del contenido de cobre por DT[17]

Procedimiento con digestión tradicional:

- Pesar al 1 mg, 0,5 g de muestra de concentrado finamente pulverizada y previamente desecada en estufa a 105 ºC por 2 horas.
- Agregar 20 mL de HNO_3conc.y 10 ml de $HClO_4$, calentar en plancha bajo campana hasta que todo el cobre se haya disuelto, lo que se nota por el color azul que va tomando la solución. Luego continuar con el calentamiento para concentrar la solución hasta un volumen de app. 5 mL.
- Agregar 30 mL de agua destilada y hervir para asegurar la completa disolución de la materia soluble y eliminar los óxidos de nitrógeno.
- Filtrar a través de papel filtro endurecido (W 52 o 54) y lavar cuidadosamente el residuo mediante HNO_3 diluido (app. 5-6 N) y caliente. Si la cantidad de residuo es pequeña o de color claro se puede omitir la filtración.
- Concentrar la solución hasta un volumen de unos 30 mL y dejar enfriar.
- Agregar NH_3 concentrado hasta que el hierro haya precipitado por completo y la solución tenga un leve olor a amoniaco, evitando la adición de un exceso de este reactivo.
- Agitando constantemente la muestra adicionar 2-3 g de bifloruro amónico, NH_4HF_2, hasta disolución del Fe $(OH)_3$, si es necesario se debe agregar una cantidad adicional hasta la disolución total del ppdo. La solución (de color celeste a verde) debe tener un pH de 3,5 aproximadamente.
- Agregar 3 g de KI agitando para su disolución y empezar a valorar con solución de tiosulfato sódico 0,1 N hasta que el color pardo del yodo liberado se torne amarillo pálido.
- Agregar 2 mL de almidón al 1 % y continuar la valoración, hasta que el color azul sea muy débil y en ese momento agregar 2-3 g de KSCN o NH_4SCN (o 20 ml de una solución al 10 %), con lo que la solución se torna nuevamente de color azul.
- Continuar la valoración hasta que el color azul desaparezca pasando a blanco crema.
- Una vez alcanzado el punto final, el color azul no debe retornar antes de 15 minutos. Un rápido retorno de este color puede ser debido a una insuficiencia de bifluoruro

amónico, del que debe haber presente 1 g por cada 0,1 g de hierro o de aluminio que contenga la muestra.

- Calcular porcentaje de Cu presente en la muestra.

Notas:

1- La exactitud del método disminuye a medida que aumenta la cantidad de hierro presente. Si el pH de la solución es demasiado alto, la reacción entre los iones cúpricos y los yoduros se hace más lenta y el punto final puede ser no permanente.

2. Otro método de disolver las muestras del mineral de cobre que es especialmente recomendables para los minerales sulfurados, se basa en la utilización de $HClO_4$ en vez de HNO_3. En esta modificación la muestra finamente dividida se disuelve en HCl de 72 %, caliente, con lo que el sulfuro se oxida a sulfato y el arsénico y el antimonio a sus grados superiores de valencia. Se diluye la disolución por adición de agua y se hierve durante unos minutos para eliminar el cloro que se haya podido formar a lo largo del proceso de solubilización. Se agrega amoníaco para neutralizar el ácido y se sigue el procedimiento para la determinación yodométrica del cobre que anteriormente se describió.

3.3.5.1.2<u>Determinación del contenido de cobre por DAAM</u>

- Se pesan 0,5 g de muestra seca y molida se colocan dentro en cuatro envases de teflón del equipo de microondas, agregándose 7 mL de ácido nítrico al 65% y 2 mL de H_2O_2 al 30%, y se cierran los mismos con su tapa de seguridad. Las muestras se colocan en el rotor del equipo programando a 180 °C por 35 minutos, a una potencia de 750 W. Al culminar este tiempo, se dejan enfriar las muestras por 30 minutos dentro del equipo, con el rotor encendido.
- Se sacan las muestras y se colocan dentro de la campana de extracción, trasvasando el contenido completo de cada envase a un balón de 50 mL con agua desionizada.
- Finalizado el tratamiento, filtrar el contenido en recipientes de teflón utilizando papel filtro W541
- Agregar 30 mL de agua destilada y hervir para asegurar la completa disolución de la materia soluble y eliminar los óxidos de nitrógeno.
- Filtrar a través de papel filtro endurecido (W 52 o 54) y lavar cuidadosamente el residuo mediante HNO_3diluido (app. 5-6 N) y caliente. Si la cantidad de residuo es pequeña o de color claro se puede omitir la filtración.
- Concentrar la solución hasta un volumen de unos 30 mL y dejar enfriar.

- Agregar NH_4OHconcentrado hasta que el hierro haya precipitado por completo y la solución tenga un leve olor a amoníaco, evitando la adición de un exceso de este reactivo.
- Agitando constantemente la muestra adicionar 2-3 g de bifloruro amónico, NH_4HF_2, hasta disolución del $Fe(OH)_3$, si es necesario se debe agregar una cantidad adicional hasta la disolución total del ppdo. La solución (de color celeste a verde) debe tener un pH de 3,5 aproximadamente.
- Agregar 3 g de KI agitando para su disolución y empezar a valorar con solución de tiosulfato sódico 0,1 N hasta que el color pardo del yodo liberado se torne amarillo pálido.
- Agregar 2 mL de almidón al 1 % y continuar la valoración, hasta que el color azul sea muy débil y en ese momento agregar 2-3 g de KSCN o NH_4SCN (o 20 ml de una solución al 10 %), con lo que la solución se torna nuevamente de color azul.
- Continuar la valoración hasta que el color azul desaparezca pasando a blanco crema.
- Una vez alcanzado el punto final, el color azul no debe retornar antes de 15 minutos. Un rápido retorno de este color puede ser debido a una insuficiencia de bifloruro amónico, del que debe haber presente 1 g por cada 0,1 g de hierro o de aluminio que contenga la muestra.
- Cuantificar porcentaje de Cu presente en la muestra.

3.3.5.2. Determinación de Au por EAA

3.3.5.2.1Determinación de Au por EAA mediante DT[18]

- Pesar con una precisión de 0,1 mg, 5 g de muestra previamente calcinada a 600 °C por 2 hrs. y transferir a un vaso precipitado de 600 mL, estando está dentro de los puntos de calibración
- Agregar a la muestra 10 mL de HNO_3 , 10 ml de HCl y 3 ml de $HClO_4$
- Calentar en plancha, cuidadosamente sin tapa hasta sequedad total o bien con tapa, a mayor temperatura que al comienzo, luego adicionando un volumen mínimo de agua para arrastrar el digesto y finalmente aplicar una temperatura suave para llegar a sequedad total.
- Agregar 15 ml de agua regia y calentar con tapa hasta un estado siruposo, no secar pero tapando con vidrio reloj
- Lavar tapa y paredes del vaso con agua destilada y completar a 30 ml, agregar 25 ml de HCl y calentar a ebullición con tapa para disolver las sales

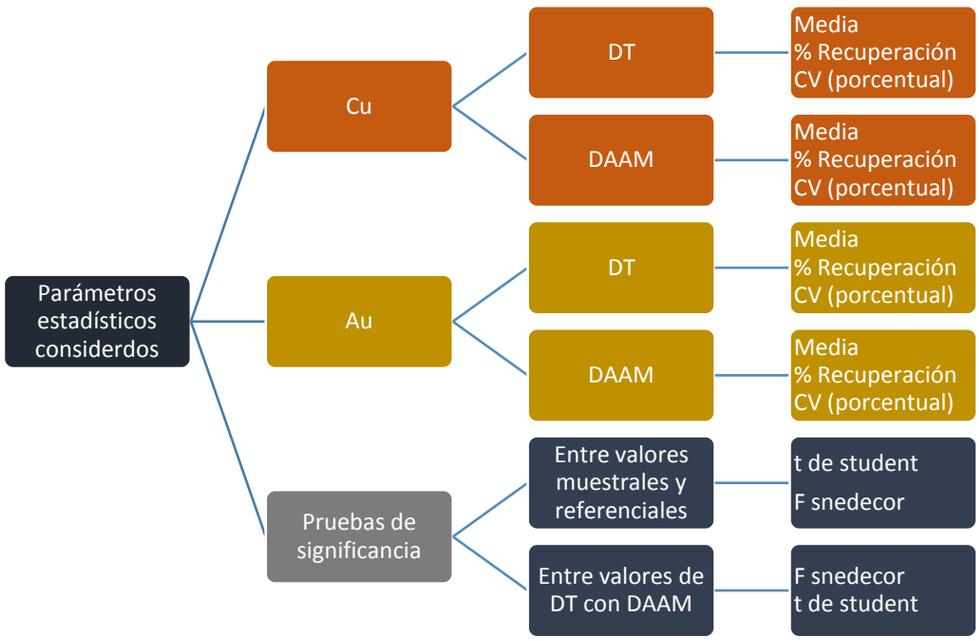
- Filtrar por gravedad utilizando filtro Whatman 2 , lavando el residuo 6 veces con agua destilada caliente
- Transferir a matraz volumétrico de 100 ml y homogenizar. Leer en medio acido
- Tomar alícuota de 50 ml y trasferir a embudo de decantación, agregar 10 ml de metilisobutil cetona, tapar y agitar durante 3 minutos, dejar en reposo para separar fases
- Vaciar la fase acuosa del embudo de decantación y luego, trasvasar la fase orgánica a un tubo de ensayo. Leer el oro en medio orgánico

3.3.5.2.2Determinación de Au por EAA mediante DAAM

- Pesar al 0,1 mg, 3 g de muestra previamente calcinada a 600 °C por 2 horas.
- Distribuir 0,5g de concentrado en 6 tubos digestores, agregando 2ml de agua destilada y 2ml de ácido HNO_3 concentrado a cada uno.
- Después de finalizada la digestión filtrar por gravedad, utilizando filtro Whatman 2, lavando el residuo 6 veces con agua destilada caliente.
- Mezclar el contenido de las 6 filtraciones en un vaso precipitado de 100 ml
- Transferir a matraz volumétrico de 250 ml y homogenizar.
- Tomar alícuota de 50 ml, transferir a embudo de decantación, agregar 10 ml de metilisobutil cetona, tapar y agitar durante 3 min. Dejar en reposo para separar fases, vaciar la fase acuosa del embudo de decantación y luego trasvasar la fase orgánica a un tubo de ensayo. Leer el oro en medio orgánico
- Realizar curva de calibración

3.4. PARAMETROS ESTADÍSTICOS DEL MÉTODO ANALÍTICO

A continuación se presenta en el diagrama los parámetros estadísticos utilizados para la comparación de las distintas metodologías de digestión y los analitos tratados.



Fuente:Elaboración propia

Figura 3-2. Diagrama resumen de parámetros estadísticos utilizados en metodología.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1. COBRE

Mediante yodometría se calcula de modo indirecto el contenido de Cu presente en el sistema mediante la valoración del yodo libre presente en el medio. El valorante ocupado para esta determinación es $Na_2S_2O_3*5H_2O$ de concentración 0.1012 N

4.1.1. Resultados de cobre por DT y DAAM

Se presentan los resultados obtenidos, expresados como % de Cu para la DT y DAAM de la muestra mineral de concentrado de cobre OREAS 934 en tetraplicado. Se indica la masa de muestra de concentrado, los ml gastados de valorante, el promedio de % Cu determinado de las valoraciones de Cu, la desviación estándar, coeficiente de variación y varianza del método. El valorante usado es $Na_2S_2O_3*5H_2O$ de concentración 0.1012 N

Tabla 4-1. Resumen de los resultados finales para cobre por DT y DAAM

Resultado de determinación de Cu mediante yodometría				
Método	**Digestión tradicional**		**Digestión microondas**	
N	**% de Cu obtenido**	**% recuperación**	**% de Cu obtenido**	**% recuperación**
1	9,24	96,35	9,57	99,79
2	9,51	99,17	9,52	99,37
3	9,52	99,27	9,51	99,17
4	9,36	97,60	9,57	99,79
Media	9,41	98,10	9,54	99,53
S	0,134		0,032	
CV (porcentual)	1,42		0,34	
s^2	0,018		0,001	

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados dados en el análisis de cobre.

4.1.2 F de Snedecor para resultados obtenidos para determinación de Cu

Se realiza el contraste de igualdad de varianzas de los resultados de cobre obtenido entre los métodos de digestión y el valor referencial, fundamentalmente para el análisis de la varianza , para detectar la existencia o inexistencia de diferencias significativas entre muestras diferentes. Se analiza si son iguales las medias de las experiencias, determinándose el F critico en la tabla F de snedecor para α=0,05.

Tabla 4-2 Resumen de resultados estadísticos de ensayos de hipótesis para F de Snedecor

Prueba F de snedecor para las varianzas de resultados de %Cu			
Valores estudiados	**Referencial vs DT**	**Referencial vs DAAM**	**DT vs DAAM**
Hipótesis de contraste	H_0: Varianzas muestrales son iguales. $s^2{}_{ref} = s^2{}_{DT}$ H_1: Varianzas muestrales son distintas. $s^2{}_{ref} \neq s^2{}_{DT}$	H_0: Varianzas muestrales son iguales. $s^2{}_{ref} = s^2{}_{DAAM}$ H_1: Varianzas muestrales son distintas $s^2{}_{ref} \neq s^2{}_{DAAM}$	H_0: Varianzas muestrales son iguales. $s^2{}_{DT} = s^2{}_{DAAM}$ H_1: Varianzas muestrales son distintas $s^2{}_{DT} \neq s^2{}_{DAAM}$
F calculado	3,00	58,25	17,39
F critico	8,66	8,66	9,28
Análisis	F calc< F tabla, Se acepta H0, se rechaza H1 No hay diferencia significativa	F calc> F tabla H0 se rechaza, H1 se acepta Existe diferencia significativa	F calc> F tabla H0 se rechaza, H1 se acepta Existe diferencia significativa

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados estadísticos.

4.1.3 t de student para resultados obtenidos para determinación de Cu

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis para la significancia de exactitud entre ambos métodos de digestión; DT y DAAM, incluyendo además su comparación frente al valor referencial. Se analiza si son iguales las medias de lasexperiencias, determinándose el t critico en la tabla t-student para α=0,05.

Tabla 4-3 Resumen de resultados estadísticos de ensayo de hipótesis para t de student.

Prueba t student para las media de resultados de %Cu			
Valores estudiados	**Referencial vs DT**	**Referencial vs DAAM**	**DT vs DAAM**
Hipótesis de contraste	H_0: No existe diferencia significativa entre medias H_1: Existe diferencia significativa entre la medias	H_0: No existe diferencia significativa entre medias H_1: Existe diferencia significativa entre la medias	H_0: No existe diferencia significativa entre medias H_1: Existe diferencia significativa entre la medias
t calculado	1,48	0,93	1,89
t critico	2,07	2,07	2,45
Análisis	t calc< t tabla H0 se acepta, H1 se rechaza No hay diferencia significativa	t calc< t tabla Se acepta H0, se rechaza H1 No hay diferencia significativa	t calc< t tabla H0 se acepta, H1 se rechaza No hay diferencia significativa

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados estadísticos.

4.2 ORO

Mediante EAA se determina la cantidad de ppm presentes en la muestra de concentrado de cobre OREAS 911. Se muestra en las tablas de resultados los valores obtenidos por DT Y DAAM del analito Au. El modo de lectura de oro es en medio orgánico con el empleo de MIBK. Se presentan además las curvas de calibración utilizadas con todos los puntos y puntos descartados estratégicamente para un estudio profundo del análisis.

4.2.1. Curvas de calibración para oro

A continuación se presentan las curvas de calibración para la determinación de Au en la muestra OREAS 911 con todos los puntos de soluciones estándar, curva de calibración sin la solución estándar de 3 ppm y la curva de calibración sin solución estándar de 10 ppm con el fin de establecer análisis comparativos con respecto a la linealidad de la regresión y comportamiento del cuantificación de la concentración analito de interés vs su absorbancia.

4.2.1.1 Curva de calibración para oro para DT y DAAM con todos los puntos de soluciones estándar.

La siguiente tabla expresa los resultados de absorbancia obtenidos para las soluciones estándar, muestra y blanco de todos los puntos de calibración aplicados. Además se adjunta el factor de respuesta (fr) entre los puntos de la curva para la exclusión conveniente de la un punto de la curva para alcanzar la mejor correlación y linealidad de la recta.

Tabla 4-4 Resultados curva de calibración para determinación de Au por ambos métodos, considerando todos los puntos de lacurva.

	Método de digestión empleado					
	Determinación de Au mediante DT			**Determinación de Au mediante DAAM**		
Solución de lectura	Concentración (µg/ml)	Abs. Media	Fr	Concentración (µg/ml)	Abs. Media	fr
Calibración Blanco	0,00	0,0000	-	0,00	0,0000	-
Estándar 1	0,50	0,0275	0,0550	0,50	0,0162	0,0324
Estándar 2	1,00	0,0464	0,0464	1,00	0,0276	0,0276
Estándar 3	3,00	0,1062	0,0354	3,00	0,0579	0,0193
Estándar 4	10,00	0,4734	0,0473	10,00	0,2422	0,0242
Muestra 1 “OREAS 991”	X_1	0,4069		X_1	0,0711	
Muestra 2 “OREAS 991”	X_2	0,4159		X_2	0,0709	

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados de curvas de calibración.

La ecuación de la recta para cada método queda expresada del siguiente modo:

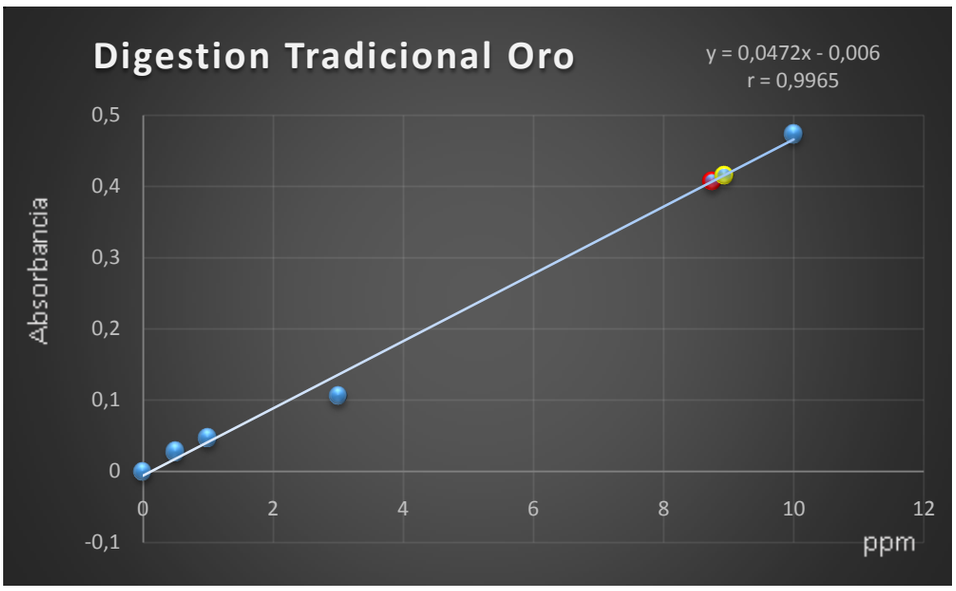
Ecuación de regresión líneal para DT según tabla 4-5:

$y = 0{,}0472X + (-6{,}12*10^{-3})$

X_1: 8,75 ppm

X_2: 8,94 ppm

r = 0,9965



Fuente: Elaboración propia a partir de resultados obtenidos.

Grafico 4-1: Curva de calibración para digestión tradicional para determinación de Au, con todos los puntos.

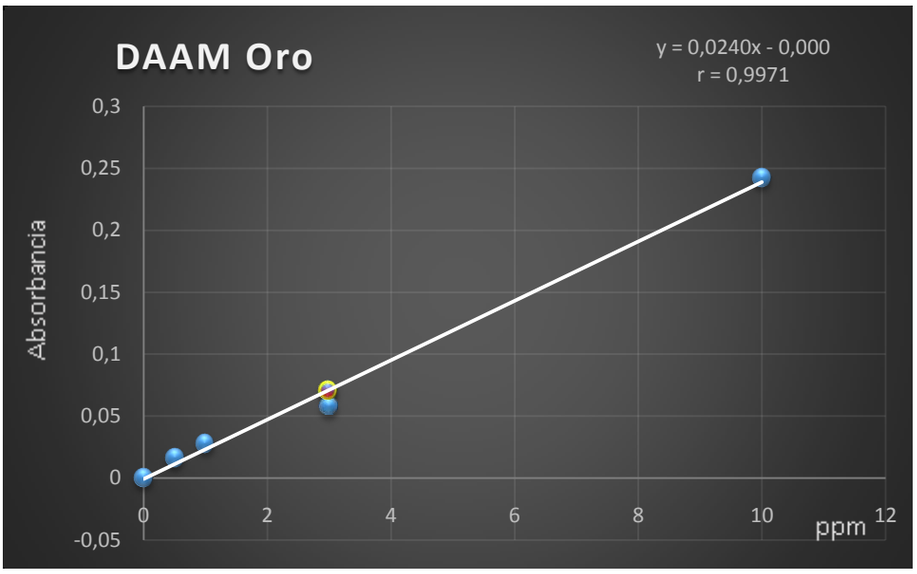
Ecuación de regresión lineal para DAAM según tabla 4-5:

$y = 0{,}0240X + (-7{,}05*10^{-4})$

X_1: 2,99 ppm

X_2: 2,98 ppm

r = 0,9971



Fuente: Elaboración propia a partir de resultados obtenidos.

Grafico 4-2: Curva de calibración para DAAM para determinación de Au, con todos los puntos

4.2.1.2 Curvas de calibración para oro por DT y DAAM excluyendo el punto de la curva de 3 ppm

Como se aprecia en la tabla anterior, el fr sugiere descartar el punto de la recta de 3 ppm, por lo que se procede a eliminar este punto. Para esto se vuelve a calcular la ecuación de la recta. Este arreglo evidencia una mejora en la correlación de los datos. A continuación se presenta el cambio indicado

La ecuación de la recta para cada método queda expresada del siguiente modo:

Ecuación de regresión líneal para DT:

$y = 0{,}0472\ X + 1{,}03*10^{-3}$

X_1: 8,60 ppm

X_2: 8,78 ppm

r= 0,9999

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados obtenidos.

Grafico 4-3: Curva de calibración para DT para determinación de Au, excluyendo el punto de 3 ppm.

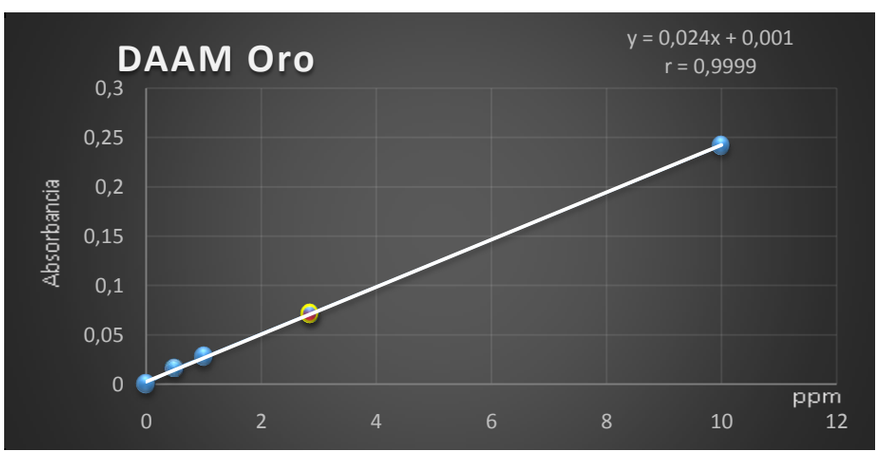
Ecuación de regresión líneal para DAAM:

$y= 0,0240\ X + 2,54*10^{-3}$

X_1: 2,86 ppm

X_2: 2,85 ppm

r= 0,9999



Fuente: Elaboración propia a partir de resultados obtenidos.

Grafico 4-4: Curva de calibración para DAAM para determinación de Au, excluyendo el punto de 3 ppm.

4.2.2. Resultado de ppm de oro presente en cada curva.

La siguiente tabla tiene la finalidad de mostrar los resultados obtenidos según las distintas curvas de calibración presentadas tanto para DT como para DAAM, indicando además el r de cada una de las mediciones según la regresión lineal.

Tabla 4-5. Resumen de resultados ppm de Au contenido en la muestra OREAS 911

ppm de Au determinado por EAA						
Condición/Tipo digestión	Digestión tradicional			DAAM		
	Muestra 1	Muestra 2	R	Muestra 1	Muestra 2	R
Todos los puntos de la curva	34,95	35,71	0,9965	49,32	48,82	0,9971
Curva sin estándar 10 ppm	47,02	48,07	0,9919	59,71	59,13	0,9855
Curva sin estándar 3 ppm	34,31	35,08	0,9999	47,17	46,69	0,9999

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados obtenidos.

Se ha seleccionado la curva de calibración que excluye la solución estándar de 3 ppm debido su buena correlación lineal (cercana a 1). A continuación se realizan estadísticos a partir de la curva de mejor correlación lineal.

Tabla 4-6. Tabla resumen de estadísticos de Au contenido en OREAS 911 mediante DT y DAAM

Estadísticos para determinación de Au mediante EAA				
Método	**Digestión tradicional**		**Digestión microondas**	
N	**ppm de Au obtenido**	**% recuperación**	**ppm de Au obtenido**	**% recuperación**
1	34,34	72,94	47,17	100,28
2	35,08	74,57	46,69	99,26
Media	34,71	73,76	46,93	99,77
S	0,52		0,34	
CV	1,50		0,72	
s2	0,27		0,12	

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados obtenidos.

4.2.3. F de snedecor para resultados obtenidos en determinación de Au

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis para las varianzas de los métodos con el fin de ver si existe diferencia significativa en los resultados de las medias obtenidas frente al valor referencial de oro. El test se evalúa con un α=0,05.

Tabla 4-7. Resumen de estadísticos de ensayo de hipótesis para F de Snedecor.

Prueba F de snedecor para las varianzas de resultados de ppm de Au			
Valores estudiados	**Referencial vs DT**	**Referencial vs DAAM**	**DT vs DAAM**
Hipótesis de contraste	H_0: Varianzas muestrales son iguales. $s^2{}_{ref} = s^2{}_{DT}$ H_1: Varianzas muestrales son distintas $s^2{}_{ref} \neq s^2{}_{DT}$	H_0: Varianzas muestrales son iguales. $s^2{}_{ref} = s^2{}_{DAAM}$ H_1: Varianzas muestrales son distintas $s^2{}_{ref} \neq s^2{}_{DAAM}$	H_0: Varianzas muestrales son iguales. $s^2{}_{DT} = s^2{}_{DAAM}$ H_1: Varianzas muestrales son distintas $s^2{}_{DT} \neq s^2{}_{DAAM}$
F calculado	5,69	2,40	2,37
F critico	6,61	6,61	161,44
Análisis	F calc< F tabla Se acepta H0, se rechaza H1 No hay diferencia significativa	F calc< F tabla Se acepta H0, se rechaza H1 No hay diferencia significativa	F calc< F tabla Se acepta H0, se rechaza H1 No hay diferencia significativa

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados estadísticos.

4.2.4 t de student para resultados obtenidos en determinación de Au

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis con un 95% de confianza para la significancia de exactitud entre ambos métodos de digestión. Para esto se plantea una prueba de hipótesis para las medias poblacionales sabiendo que las varianzas son distintas. Se postulan las siguientes hipótesis.

Tabla 4-8 Resumen de resultados estadísticos de ensayo de hipótesis para t de student.

Prueba t student para las media de resultados de ppm de Au			
Valores estudiados	**Referencial vs DT**	**Referencial vs DAAM**	**DT vs DAAM**
Hipótesis de contrastes	H_0: No existe diferencia significativa entre medias H_1: Existe diferencia significativa entre medias	H_0: No existe diferencia significativa entre medias H_1: Existe diferencia significativa entre medias	H_0: No existe diferencia significativa entre medias H_1: Existe diferencia significativa entre medias
t calculado	51,52	0,55	27,75
t critico	2,45	2,45	4,30
Análisis	t calc> t tabla Se rechaza H0, se acepta H1 Existe diferencia significativa entre sus medias	t calc< t tabla Se acepta H0, se rechaza H1 No hay diferencia significativa entre sus medias	t calc> t tabla H0 se rechaza, H1 se acepta Existe diferencia significativa entre sus medias

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados estadísticos.

DISCUSIÓN

Con los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo se pueden establecer diferencias frente al valor nominal y diferencias cuantitativas y cualitativas entre ambos métodos.

Se puede observar en la tabla 4-1 y 4-2 para la determinación de cobre el valor promedio del tetraplicado dio un valor de 9,41% para DT y 9,54% para DAAM respectivamente, siendo el valor referencial de cobre contenido en la muestra 9,59%. Se puede observar que tanto el valor promedio y la desviación estándar entre ambos métodos difieren otorgando una mayor exactitud y precisión para el método de DAAM. Pese a que se aprecian altos porcentajes de recuperación de cobre, correspondientes a 98,10% para DT y 99,53% para DAAM, los cuales hablan de una gran exactitud de ambos métodos, la dispersión de los resultados obtenidos en el tetraplicado cambia abruptamente para cada metodología.

Se obtiene una mayor varianza en el método DT, por lo tanto, es más alta la diferencia entre los datos dentro de cada grupo.

Al comparar la precisión de los métodos, con el coeficiente de variación de cada uno, demuestra que la relación entre la desviación y la media es baja en ambos, aunque es considerablemente más baja para DAAM, entregando valores de 0,02 y $1{,}03 \times 10^{-3}$.Se observa que en el test F de snedecor de la tabla 4-2 que DAAM tuvo una diferencia significativa respecto a la varianza referencial, esto apunta a la gran precisión del método de digestión debido a que su varianza de resultados obtenidos es casi 60 veces menor.

Se comparan las medias del %de Cu determinados enambas metodologías frente al valor referencial utilizando la prueba de t-student. El resultado de t_{calc} en DT es 1,48 mientras que para DAAM es 0,93, siendo en ambos casos menores al $t_{critico}$ con un valor de 2,07 para ambos casos. Por lo tanto, se acepta H_1el cual postula que no existe diferencia significativa entre la media delos métodos y el valor referencial.

Por otra parte, al aplicar el valor de la F de snedecor para la relación entre las varianzas entre los 2 métodos, a través del estadístico de la distribución F de snedecor, se interpreta la discrepancia en su precisión, se realiza un estudio de contraste de hipótesis en el que se contempla la existencia de diferencias significativas entre sus varianzas, correspondientes a dos poblaciones que representan los dosmétodos de digestión mineral. Las hipótesis descritas son, para H_0; las varianzas poblacionales son iguales y H_1: las varianzas poblacionales son distintas.El valor obtenido a través de las varianzas

muestrales es de 17,39 como valor de t_{calc}, el cual es mayor que el valor de tabla, correspondiente a 9,28 ($g.l_{DT}=3;g.l_{DAAM}=3;\alpha=0,05$) con un 95% de confiabilidad. El valor obtenido de F_{calc}, corresponde a H_1por lo tanto se cumple que las varianzas poblacionales del método de DT y DAAM son distintas, siendo de este modo heterogéneas.

Posteriormente, con la prueba de hipótesis entre las medias poblacionales de ambas metodologías de digestión entre sí. Se postula la hipótesis para H_0 la cualverifica que la media poblacional del método por DT es significativamente distinta a la de DAAMy H_1 la cual verifica que la media poblacional del método por DT no es significativamente distinta a la de DAAM. Al resolver el t_{calc}, se aprecia que es menor al indicador estadístico $t_{crítico}$, siendo los valores 1,89 y 2,45 respectivamente, por lo que H_1 se acepta, por lo tanto, las medias poblacionales son iguales. El estudio de las hipótesis apunta a que los métodos entre sino poseen medias con diferencias significativas pero si varianzas significativamente diferentes entre ambos métodos.A través de este análisis se asegura que los 2 métodos son efectivos en términos de exactitud, pero el método DAAM es más preciso que DTrepresentado en un área de dispersión de datos menor.

Como se puede apreciar en ambos métodos hay una eliminación de interferentes alta en la matriz, generando una óptima valoración del analito a determinar. La principal causa observable dentro de esta diferencia es la hermeticidad del sistema en el tubo de teflón, reduciendo casi totalmente la perdida de analito por volatilización, al contrario de la digestión tradicional, en la cual la interacción del sistema con el entorno es evidente. La pérdida de cobre por volatilización puede ser sustancial en condiciones de alto contenido de oxígeno y alta temperatura. Estudiosrealizados señalan que la volatilización de cobre podría jugar un rol importante en el control de la temperatura de la partícula. [13]

Esta condición de un sistema abierto como en DT, favorece la interacción con oxígeno a alta temperatura. El hermetismo del tubo y la poca interacción con el entorno en el momento de la digestión sometida a 210 °C evita la contaminación de la muestra y los reactivos insertos en el recipiente de teflón, lo que refleja un alto porcentaje de recuperación. Otro factor importante destacar en el análisis es la presión asociada al sistema cerrado y la significativa conservación de energía que esta tiene, lo que demuestra que un calentamiento homogéneo por rotación molecular directa es más efectiva que un calentamiento por contacto de paredes de vidrio desde la plancha. Se puede asociar a que las diferencias de precisión del método DT a bajos porcentajes de mineral no digerido imperceptibles al ojo del analista, lo cual se relaciona estrictamente al escaso control cuantitativo de parámetros energéticos del método. Pese a que el cobre

es un metal difícil de volatilizar es factible asociar perdidas de analito por una digestión poco controlada a la hora de filtrar la solución generando como consecuencia la retención de mineral aun no digerido con Cu a cuantificar, resultando una pérdida de analito por defecto entre las pruebas. Cabe destacar además la precisión de los resultados en DAAM frente a DT la que se traduce en que en DAAM hay una menor dispersión de los resultados obtenidos, por lo que se descartan errores sistemáticos pero si evidencia el incremento de errores aleatorios. Al tener DAAM mayor exactitud y precisión en sus resultados hace que la metodología tenga una alta reproducibilidad.

Otro punto a destacar entre metodologías es la cantidad de ácido empleada en ambos tipos de digestión. En el caso de DT se utiliza una mezcla ácida de 20 ml de HNO_3 con 10 ml de $HClO_4$ mientras que en DAAM; 7 ml de HNO_3 y 2 gotas de H_2O_2son suficientes para una completa digestión de mineral. Al evitarse pérdidas por evaporación en DAAM se utiliza cantidades de reactivos significativamente menores, reduciendo así la interferencia por contaminantes en los reactivos. A pesar de tener DT y DAAM porcentajes de recuperación de Cu cercanos, la eficiencia y seguridad al manipular menores volúmenes de sustancias peligrosas es evidente en DAAM.

Cabe mencionar en la DAAM se invirtió aproximadamente 1 hora entre el proceso de digestión y el enfriado del sistema todo esto automatizado , mientras tanto para la digestión tradicional, el tiempo promedio de digestión fue cercano a 1 hora 45 minutos y de manera manual, lo que involucra estar presencialmente agitando el sistema abierto en plancha.

Con respecto a la determinación de oro, se puede afirmar que la interpretación y selección de curvas de calibración son de alta importancia a la hora de realizar análisis cuantitativosespectrofotométricos con elementos en orden de trazas. En la tabla resumen 4-11, se puede observar la diferencia evidente entre la cantidad de Au cuantificada descartando distintos puntos de la curva. Diferencias elevadas en elfactor de respuesta refleja que los datos no tienen correlación, o sea que la razón entre cada punto no es constante siendo indispensable este comportamiento en la recta para la cuantificación de analitos de alta especificidad a niveles traza.Para el análisis de estos datos es necesario tener en cuenta que entre más cercano sea el r a 1, habrá una mejor linealidad representando una fidedigna grafica de dependencia entre las variables de absorbancia vs concentración de Au. Esta condición se cumple al eliminar en las curvas de DT y DAAM, la solución estándar de 3 ppm al cual presenta un fr más distante con respecto a otros a puntos, asegurándose una mejor linealidad cuando el punto es retirado de la curva de calibración.Es por esta razón que los valores más representativos teóricamente son para DT; 34,31 ppm de Au para la primera muestra y 35,08 ppm para

la segunda muestra y para DAAM; 47,14 ppm de Au para la primera muestra y 46,69 ppm de Au para la segunda muestra. Ambas regresiones tanto para DT como para DAAM dan un r de 0,9999, representando un alto grado de fidelidad del método empleado en términos matemáticos, lo que coincide a la perfección con el método para DAAM pero no así para DT. A pesar de que los valores de ppm de oro determinado por método de DT, eliminando el punto de la curva de calibración de 10 ppm,están más cercanos al valor nominal, se pierde linealidad en los resultados, debido a que en la regresión, el coeficiente de correlación disminuye obteniendo un valor r = 0,9919. Otro factor a considerar es que en DT al eliminar la solución estándar de 10 ppm, las concentraciones de lectura quedan fuera del rango de la curva, siendo el máximo valor que pudiese tomar la lectura para que quede dentro de la curva 3ppm. Esto demuestra que la calidad del análisis se ve afectada al tener resultados de lectura del analito de interés de la muestra, fuera de los límites de la curva, por lo que eliminar el punto de la curva de 10 ppm para DT genera como consecuencia la perdida de una proyección grande de los datos, lo que justifica la determinación de mantener el estándar de 10 ppm dentro de la recta como punto representativo.

Al ser más representativos los valores de la curva con r = 0,9999, se escogen estos datos para la elaboración de estadísticos, para la comparación de métodos de digestión. Si bien es recomendable generar estadísticos por sobre 3 datos de estudio, en esta investigación se realizan con los datos arrojados por duplicado del método de digestión, debido al alto precio y poca disposición de muestras con oro como analito.

Para el análisis de contraste de ambos métodos frente al valor referencial de oro, se realiza un estudio de hipótesis, las cuales son las siguientes: H_0 ambas varianzas poblacionales son iguales y la hipótesis H_1, las varianzas poblacionales son distintas. Para la prueba de significancia F de Snedecor con un 95 % de confianza, tiene un F_{calc} menor que el establecido por el $F_{critico}$ por lo que en ambos casos, el H_0 el cual se acepta, siendo las varianzas homogéneas sin diferencias significativas entre los métodos. Esto comprueba que en términos de precisión ambos métodos son parecidos. Esta misma afirmación es válida para los métodos experimentales frente a la varianza referencial al poseer un F de tabla más alto al calculado

Para el análisis de contraste de ambos métodos frente al valor referencial de oro de la media, se realizan los estudiosde hipótesis.Para DT las hipótesis son H_0la cual anuncia queexiste una diferencia significativa entre las medias, las cualesson distintas al valor referencial y la hipótesis H_1que postula que la media de DT no es significativamente diferente al valor referencial. El $t_{critico}$ con un 95 % de confianza, tiene por valor 2,47 el cual es mayor que el t_{calc} con valor 32,39. El análisis apunta a que H_0 se

acepta, siendo la media de DTsignificativamente distintita a la del valor referencial. Para el caso de DAAM, al igual que el caso anterior el $t_{critico}$ es de 2,47 pero el t_{calc} es de 0,55, siendo este último menor. Por lo tanto según los enunciados expuestos, se cumple H_1, enunciado que postula que no existe diferencia significativa entre el valor referencial y DAAM.

En lo que exactitud a respecta, hay grandes diferencias entre los resultados obtenidos entre las metodologías comparadas. Se estudian según el estadístico t de student con 2 grados de libertad, con 95% de confianza. Se realiza un estudio de hipótesis donde se postulan las hipótesis para H_0´ la cual verifica que la media poblacional del método por DT es igual a la de DAAM y H_1´ verifica que la media poblacional del método por DT es distinta a la de DAAM. El t_{calc} es de 26,27 mientras que el $t_{critico}$ es 4,303. Al ser t_{calc} mayor que $t_{crítico}H_1$se acepta, por lo tanto, H_o se rechaza comprobando que las medias poblacionales son significativamente distintas.

Las bajas diferencias en términos de precisión pero altas en exactitud entre los dos métodos frente al valor referencial hablan sobre posibles errores sistemáticos para el caso de DT en Au. Estos errores pueden atribuirse a una matriz con alta interferencia que altere la lectura de absorbancía en la muestra de estudio debido a una solubilidad parcial de sus componentes, lo que puede evidenciar una óptima destrucción de matriz para DAAM. En el caso de ser interferencias se recomienda someter el estudio a una revalidación por DT usando adiciones estándar para su evaluación por EAA.

La principal sospecha de la desviación de los ppm obtenidos en DT con el valor certificado de Au es lainterferencia producida por los efectos de matriz procedentes de constituyentes complejos de Fe de la muestra sin una solubilización completa, que hayan sido retenidos en el medio orgánico de la extracción. Estos aglomerados imperceptibles al ojo humano y que pudieronhaber traspasado los filtros empleados, conducen a la disminución de la sensibilidad y la detectabilidad de la señal espectrofotométrica teniendo como consecuencia que la solución aspirada hacia el quemador tenga un gran número de sólidos disueltos, formando interferencias por dispersión de partículas. Este tipo de interferencia se debe a que si el número de partículas sólidas que llegan al quemador es demasiado grande es posible que no ocurran en forma completa todos los pasos que producen la descomposición de las partículas que se encuentran en solución.Esto evidenciaque en DAAM la eliminación de interferencias es alta, obteniéndose resultados cercanos al nominal con r = 0,9999, al contrario de DT.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al finalizar este trabajo, se aprueba el cumplimiento de los objetivos planteados:

Se logra determinar el % Cu en la muestra mineral mediante yodometría con ambas metodologías de digestión entregando resultados cuantitativos favorables para DAAM en comparación a DT en términos de exactitud y precisión según los estadísticos evaluados, sin embargo en términos de exactitud entre ambos métodos de digestión no hay diferencia significativa y tampoco hay diferencia significativa entre cada tipo de digestión frente al valor referencial. Además para la determinación de Cu

Se logra determinar la cantidad de ppm de Au presentes en la muestra mineral mediante EEA, entregando resultados cuantitativos favorables para DAAM en comparación a DT; altamente favorablesen términos de exactitud y levemente favorables en precisión según los estadísticos evaluados. En la evaluación de pruebas t de student para comparación de medias entre ambos métodos de digestión se encuentra diferencias significativas, mientras que la comparación de métodos de digestión se encuentra diferencia significativa solo para DT frente al valor referencial.

Tomando en cuenta las evaluaciones descritas, se demuestra la eficacia de DAAM sobre DTfrente a análisis de valores de diferentes cantidades de analito de interés en la muestra, ya sea a nivel de trazas o proporciones mayores, generando una óptima solubilización del mineral, proporcionando un sistema adecuado tanto para valoraciones yodométricas como para lecturas espectrofotométricas.

Se demuestra la reproducibilidad de DAAM debido a sus resultados de gran exactitud y precisión. Esto se debe en gran parte,a las condiciones controlables de temperatura y presión que pueden ser configuradas en el equipo de horno digestor.

Se comprueba la rapidez del análisis para DAAM y su capacidad de digerir de manera optima un mayor número de muestras simultáneas siendo, una gran ventaja para el análisis de muestras donde se evidencie repetitividad en el método.

Se recomienda la verificación de que las condiciones necesarias para la utilización de la técnica de espectrometría de absorción atómica por llama sean correctas, debido a que de ello depende que los resultados obtenidos sean acertados o no.

Se recomienda para todo estudio analítico un ensayo en tetraplicado para tener un tamaño muestral adecuado para el desarrollo de estadísticos consistentes tomando en cuenta parámetros de eliminación al menos de un dato que salga de parámetro con criterios analíticos predeterminados.

BIBLIOGRAFÍA

1. M° DEL PILAR CANOSA RODRÍGUEZ. Desarrollo de metodología analítica para determinación de triclosán y parabenes. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales.
Capítulo 3.2.1

2. ELEMENTOS. Cobre
https://elementos.org.es/cobre

3. MUSEO MINERALÓGICO. Obtención del cobre
http://www.unap.cl/museomin/basededatos/mineria_metalica.htm

4.ELEMENTOS. Oro
https://elementos.org.es/oro

5. PROCESOS YANACOCHA. El proceso de producción paso a paso.
http://fabricadeideas.pe/wp-content/uploads/2014/04/ProcesosYanacocha.pdf

6. SATRIO HERBIROWO. Gold cyanidation
https://es.scribd.com/doc/92167744/Gold-Cyanidation-Presentation

7. ORE RESEARCH & EXPLORATION. Certificate of analysis for high grade copper ore reference material oreas 934
http://www.ore.com.au/crm/oreas-934

8. ORE RESEARCH & EXPLORATION. Certificate of analysis for copper-gold-silver concentrate certified reference material oreas 991
http://www.ore.com.au/crm/oreas-991

9. UNIVERSIDAD DE VALENCIA. DPTO QUÍMICA ANALITICA. Volumetría
https://www.uv.es/gammmm/Subsitio%20Operaciones/index.htm

10. UNNE. Química Analítica Cuantitativa
exa.unne.edu.ar/quimica/quimica.analitica/arch.../Quimica%20Analitica-redox2.doc

11. CALAMEO. Química Analítica cuantitativa: Tema 11: Métodos de Oxidación – Reducción en que interviene en Yodo
http://es.calameo.com/read/0053380950ebad37e6b09
12. UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAM MARCOS. Determinación de cobre
https://es.slideshare.net/ZathexKaliz/245945694-determinaciondecobrecuanti

13.N. BAHARUNA, P.L. ONGA, AND C.M. CHAN. Minimizing Matrix Interferences in the Analytical Determination of Gold.
https://ac.els-cdn.com/S1876619616001200/1-s2.0-S1876619616001200-main.pdf?_tid=595cbb0c-f2bf-11e7-acbb-00000aab0f02&acdnat=1515229111_4052ed6039e214db1816c9a3f5970fc0

14. SKOOG-DOUGLAS, DONALD. Fundamentos de Química Analítica Skoog. Parte V. Análisis Espectroquímico. 2015

15. JORGE M. GALBIATI. Distribución F de Snedecorhttp://www.jorgegalbiati.cl/nuevo_06/Fsned.pdf

16. INSITUTO TECNOLÓGICO DE CHIHUAHUA. Distribución t de studenthttp://www.itchihuahua.edu.mx/academic/industrial/estadistica1/cap03.html

17. SERVICIO NACIONAL DE ADUANAS LABORATORIO QUÍMICO. Determinación de cobre en concentrados de cobre

18. SERVICIO NACIONAL DE ADUANAS LABORATORIO QUÍMICO. Determinación de oro en concentrados de cobre

19. TECKNOKROMA. Superlamparas de absorción atómica Photron.
http://www.teknokroma.es/UserFiles/Espectroscopia%20IR/834.pdf

20. UNIVERSIDAD DE COLOMBIA, FACULTAD DE CIENCIAS. Ensayo digestión ácida
https://es.scribd.com/doc/91230155/Ensayo-Digestion-Acida

21. PARR INSTRUMENT COMPANY. Digestión ácida
http://www.parrinst.com/es/products/sample-preparation/acid-digestion/

22. STTI; SERVICIOS TÉCNICOS DE INVESTIGACIÓN. Digestión por microondas. https://ssyf.ua.es/en/formacion/documentos/cursos.../2011/.../sample-preparation.ppt

23. CODELCO EDUCA: Extracción por solventes (SX) https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_lixiviacion_extraccion.asp

24. UNIVERSIDAD AUTONOMA DE CHIGUAGUA: Espectrometría de absorción atómica https://www.academia.edu/13654885/ESPECTROMETRIA_DE_ABSORCION_ATOMICA

ANEXOS

ANEXO A: GLOSARIO

Analito: Especie o especies de una muestra que van a ser objeto de un análisis químico.

Blanco: Muestra utilizada para corrección de la señal, la cual no contiene analito de interés pero si la matriz.

Blend: Mezcla de muestras de distintos orígenes pero conparámetros en común la cual se toma como representativa de un lote.

Cobre Blister: Producto del horno convertidor usado en fundición de cobre. Es una forma cruda de cobre que contiene cerca del 99% de metal y requiere una refinación adicional antes de que pueda ser usado en aplicaciones industriales.

Coeficiente de variación: Medida estadística que informa sobre de la dispersión relativa de un conjunto de datos

Conminución: Término general utilizado para indicar la reducción de tamaño de un material y que puede ser aplicado sin importar el mecanismo de fractura involucrado.

Desviación estándar: Medida de dispersión que indica qué tan dispersos están los datos con respecto a la media. Mientras mayor sea la desviación estándar, mayor será la dispersión de los datos.

Doré: Mezcla impura y sin refinar de oro metálico y plata. Se produce mediante la fundición de concentrados de oro y plata, arenas o precipitados. Las impurezas típicas incluyen metales no nobles. El doré se refina hasta obtener oro casi puro en una fundición o refinería.

Ductibilidad: Propiedad de un metal que permite que el metal pueda ser deformado en forma permanente antes de la ruptura final.

Epigénico (epigenético): Término utilizado para describir un proceso que ocurre sobre o cerca de la superficie de la Tierra

Electro-obtención: Proceso electrometalúrgico que se realiza en celdas electrolíticas, donde se disponen alternadamente un ánodo (placa de plomo o de acero inoxidable) y cátodos (placa de acero inoxidable) dentro de la solución electrolítica previamente concentrada. Mediante este proceso, se recupera el cobre que se encuentra concentrado en la solución de cobre para producir cátodos de cobre de 99,99% de pureza.

Electro-refinación: Proceso para producir cátodos de cobre que se lleva a cabo en celdas electrolíticas, en las que se colocan alternadamente un ánodo de cobre blíster y un cátodo inicial de cobre puro, en una solución de ácido sulfúrico. A esta instalación se le

aplica corriente eléctrica continua de baja intensidad, que hace que se disuelva el cobre del ánodo y se deposite en el cátodo inicial, lográndose cátodos de 99,97% de pureza mínima.

Estequiometria: En química, es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química.

Exactitud: Capacidad del método analítico que hace referencia a cercanía del valor real con las mediciones de valores experimentales.Para evaluar la exactitud, utilice un estudio de linealidad, % de recuperación o sesgo del sistema de medición

Floculación: Proceso químico en el que se adicionan de denominadas floculantes los cuales aglutinan a las sustancias coloidales presentes en el agua, con la finalidad de aumenta su tamaño y peso para sedimentar con mayor facilidad.

Flotación: Proceso físico-químico de tensión superficial que separa los minerales sulfurados del metal de otros minerales y especies que componen la mayor parte de la roca original.

Ganga: Minerales sin valor económico y que acompañan a los que contienen los elementos metálicos que se recuperan en el proceso industrial. Son los minerales, generalmente silicatos, que forman la roca y su alteración (cuarzo, feldespatos, micas, arcillas, etc.), los que ocupan entre el 90 y 95% del volumen total de la roca.

Halógenos: Familia de elementos pertenecientes al grupo VIIA de la tabla periódica. Forman sales con los elementos alcalinos y los alcalinotérreos y de allí su nombre.

Lixiviación: Proceso hidrometalúrgico que permite obtener el cobre de los minerales oxidados que lo contienen, aplicando una disolución de ácido sulfúrico y agua.

Maleabilidad: Propiedad física que tienen algunos elementos para poder ser descompuestos en láminas. A diferencia de la ductilidad, que permite la obtención de hilos, la maleabilidad favorece la obtención de delgadas láminas de material,

Matriz: Todos los componentes de la muestra que no son analitos.

Precisión: Dispersión de los datos la cual indica el grado de concordancia o relación de mediciones, asociándose a la sensibilidad del instrumento.

Reproducibilidad: Capacidad de prueba analítica que evalúa la precisión y lo fiable del experimento o método para ser replicado por otros laboratorios.

Sesgo: Error sistemático en un estudio que produce resultados que se desvían de los valores reales. Se puede llegar a conclusiones que son sistemáticamente diferentes de la verdad o incorrectas.

Valorante: Solución de volumen y concentración conocida, que se utiliza para que reaccione con una solución del analito de concentración desconocida.

Varianza: Corresponde a las desviaciones cuadráticas de una variable de carácter aleatoria, considerando el valor medio de esta. A mayor valor de la medida de dispersión, mayor variabilidad. En cambio, a menor valor, más homogeneidad.

ANEXO B: COMPLEMENTO DE CÁLCULOS

C-Cu: Se adjunta tabla modelo para mejor visualización de resultados para Cu, usado en las pruebas estadísticas:

Resultados de ppm de Cu		
Material de referencia % (µ)	9,59	
s^2del Material de referencia	0,06	
Método	**Digestión tradicional**	**Digestión microondas**
1	9,24	9,57
2	9,51	9,52
3	9,52	9,51
4	9,36	9,57
Media	9,41	9,54
S	0,13	0,03
CV (porcentual)	1,42	0,34
s^2	0,02	$1{,}03*10^{-3}$

C-1: Cálculo de F de snedecor para determinación de Cu comparando valor referencial contra DT y DAAM

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis con un 95% de confianza para las varianzas de ambos métodos con el fin de ver la significancia en la precisión de los datos obtenidos. Se postulan dos hipótesis

$H_{0:}$ Varianzas muestrales son iguales. $s^2_{Referencial} = s^2_{muestral}$

H_1: Varianzas muestrales son distintas $s^2_{Referencial} \neq s^2_{muestral}$

<u>Para varianzas referencial vs DT</u>

$$F_{calc} = \frac{s^2_{Referencial}}{s^2_{DT}} = \frac{0{,}06}{0{,}02} = 3.00$$

F_{tabla} (gl_a=4-1=3;gl_b=21-1=20; α=0,05)= 2,069

Respuesta: H_0 se cumple, ya que $F_{cal}<F_{critico}$. Las varianzas muestrales no son significativamente diferentes.

<u>Para varianzas referencial vs DAAM</u>

$$F_{calc} = \frac{s^2_{Referencial}}{s^2_{DAAM}} = \frac{0{,}06}{1{,}03 * 10^{-3}} = 58{,}25$$

F_{tabla} (gl_a=4-1=3;gl_b=21-1=20; α=0,05)= 2,069

Respuesta: H_0 se cumple, ya que $F_{cal}>F_{critico}$. Las varianzas muestrales son significativamente diferentes.

C-2: Cálculo para prueba t-student comparando valor referencial contra DT y DAAM

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis con un 95% de confianza para la media de ambos métodos con el fin de ver la significancia en la exactitud de los datos obtenidos frente al material de referencia. Se postulan dos hipótesis

H_0: Existe diferencia significativa entre la media y el valor referencial

H_1: No hay diferencia significativa entre las medias y el valor de referencia

Para DT:

$$t_{calc} = \frac{X-\mu}{\sqrt{\frac{(n_a-1)s_a^2+(n_b-1)s_b^2}{(n_a+n_b-2)}} * \sqrt{\frac{1}{n_a}+\frac{1}{n_b}}} = \frac{|9{,}41-9{,}59|}{\sqrt{\frac{(4-1)0{,}{,}134^2+(21-1)0{,}234^2}{4+21-2}} * \sqrt{\frac{1}{4}+\frac{1}{21}}} = 1{,}476$$

t_{tabla} (gl=4+21-2=23;α=0,05/2)= 8,660

Se observa que: t calc< t crit. Se concluye que no existe diferencia significativa entre la media de DT y del valor referencial. Por lo cual el resultado H_1 se acepta.

Para DAAM:

$$t_{calc} = \frac{X-\mu}{\sqrt{\frac{s_a^2}{n_a}+\frac{s_b^2}{n_b}}} = \frac{|9{,}54-9{,}59|}{\sqrt{\frac{0{,}032^2}{4}+\frac{0{,}234^2}{21}}} = 0{,}934$$

t_{tabla} (gl=4+21-2=23;α=0,05/2)= 8,660

Se observa que: t calc< t crit. Se concluye que no existe diferencia significativa entre la media de DAAM y del valor referencial. Por lo cual H_1 se acepta mientras H_0 se rechaza.

C-3: Cálculo de F de snedecor para determinación de Cu entre DT y DAAM

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis con un 95% de confianza para las varianzas de ambos métodos con el fin de ver la significancia en la precisión de los datos obtenidos. Se postulan dos hipótesis

$H_{0:}$ Varianzas poblacionales son iguales. $s_{Dt}^2 = s_{DAAM}^2$

H_1: Varianzas poblacionales son distintas $s_{DAT}^2 \neq s_{DAAM}^2$

Entonces:

$$F_{calc} = \frac{s^2{}_{DT}}{s^2{}_{DAAM}} = \frac{0{,}018}{0{,}001} = 17{,}39$$

F_{tabla} (gl_a=4-1=3;gl_b=4-1=3; α=0,05)= 9,277

Respuesta: H_1 se cumple, ya que $F_{cal}>F_{critico}$. Las varianzas muestrales son significativamente distintas.

C-4 Cálculo para t de student para determinación de Cu entre DAAM y DT:

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis para la significancia de exactitud entre ambos métodos de digestión al 95% de confianza. Para esto se plantea una prueba de hipótesis para las medias poblacionales sabiendo que las varianzas son distintas. Se postulan las siguientes hipótesis

- H_0´: la media poblacional del método por DT presenta diferencia significativa respecto a DAAM. $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$
- H_1´:la media poblacional del método por DT no presenta diferencia significativa respecto a DAAM $\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$

Entonces se resuelve el t_{calc} del siguiente modo:

$$t_{calc} = \frac{X - \mu}{\sqrt{\frac{s_a^2}{n_a} + \frac{s_b^2}{n_b}}} = \frac{|9{,}41 - 9{,}54|}{\sqrt{\frac{0{,}134^2}{4} + \frac{0{,}032^2}{4}}} = 1{,}887$$

t_{tabla} (gl=4+4-2=6;α=0,05/2)= 2,447

Se observa que: t calc< t crit. Se concluye que no existe diferencia significativa entre las medias de DAAM y del valor referencial. Por lo cual H_1se acepta y H_0 se rechaza.

C-Au: Se adjunta tabla modelo para mejor visualización de con resultados para Au, usado en las pruebas estadísticas:

Resultados de ppm de Au		
Material de referencia ppm (μ)	**47,04**	
s^2del Material de referencia	0,05	
Método	**Digestión tradicional**	**Digestión microondas**
1	34,34	47,17
2	35,08	46,69
Media	34,71	46,93
S	0,523	0,339
CV (porcentual)	1,50	0,72
s^2	0,273	0,115

C-5: Cálculo de F de snedecor para determinación de Au comparando valor referencial contra DT y DAAM

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis con un 95% de confianza para las varianzas de ambos métodos con el fin de ver la significancia en la precisión de los datos obtenidos. Se postulan dos hipótesis

H_0: Varianzas muestrales son iguales. $s^2{}_{Referencial} = s^2{}_{muestral}$

H_1: Varianzas muestrales son distintas $s^2{}_{Referencial} \neq s^2{}_{muestral}$

<u>Para varianzas referencial vs DT</u>

$$F_{calc} = \frac{s^2{}_{Referencial}}{s^2{}_{DT}} = \frac{0{,}273}{0{,}048} = 5{,}688$$

F_{tabla} (gl_a=2-1=1;gl_b=6-1=5; α=0,05)= 6,608

Respuesta: H_0 se cumple, ya que $F_{cal}<F_{critico}$. Las varianzas muestrales no son significativamente diferentes.

Para varianzas referencial vs DAAM

$$F_{calc} = \frac{s^2{}_{Referencial}}{s^2{}_{DAAM}} = \frac{0{,}115}{0{,}048} = 2{,}396$$

F_{tabla} (gl_a=2-1=1;gl_b=6-1=5; α=0,05)= 6,608

Respuesta: H_0 se cumple, ya que $F_{cal}<F_{criti\,co}$. Las varianzas muestrales no son significativamente diferentes.

C-6: Cálculo de t student para determinación de Au comparando valor referencial contra DT y DAAM

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis con un 95% de confianza para la media de ambos métodos con el fin de ver la significancia en la exactitud de los datos obtenidos frente al material de referencia. Se postulan dos hipótesis

H_0: Existe diferencia significativa entre la mediay el valor referencial

H_1: No hay diferencia significativa entre la media y el valor de referencia

Para DT:

$$t_{calc} = \frac{X-\mu}{\sqrt{\frac{(n_a-1)s_a^2+(n_b-1)s_b^2}{(n_a+n_b-2)}} * \sqrt{\frac{1}{n_a}+\frac{1}{n_b}}} = \frac{|34{,}71-47{,}04|}{\sqrt{\frac{(2-1)0{,}523^2+(6-1)0{,}220^2}{2+6-2}} * \sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{6}}} = 51{,}518$$

t_{tabla} (gl=2+6-2=6;α=0,05/2)= 2,447

Se observa que: t calc> t tabla . Se concluye que existe diferencia significativa entre la media de DT y del valor referencial. Por lo cual H_1 se rechaza y H_0 se acepta.

Para DAAM:

$$t_{calc} = \frac{X-\mu}{\sqrt{\frac{(n_a-1)s_a^2+(n_b-1)s_b^2}{(n_a+n_b-2)}} * \sqrt{\frac{1}{n_a}+\frac{1}{n_b}}} = \frac{|46{,}93-47{,}04|}{\sqrt{\frac{(2-1)0{,}339^2+(6-1)0{,}220^2}{2+6-2}} * \sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{6}}} = 0{,}430$$

t_{tabla} (gl=2+6-2=6;α=0,05/2)= 2,447.

Se observa que: t calc< t crit . Se concluye que no existe diferencia significativa entre la media de DAAM y del valor referencial. Por lo cual se acepta H_1 y se rechaza H_0.

C-7 Calculo de F de snedecor para determinación de Au entre DT y DAAM

Al ser 2 muestras se define una recta de modelo por lo tanto se necesitan más de 3 datos para determinar un método estadístico de distribución de media, sin embargo se aprecia que el CV de ambos métodos, no exceden el 5% por lo que son relativamente cercanos. Se realiza un estudio de contraste de hipótesis con un 95% de confianza para las varianzas de ambos métodos con el fin de ver la significancia en la precisión de los datos obtenidos. Se postulan dos hipótesis

$H_{0:}$ Varianzas poblacionales son iguales. $s_{DT}^2 = s_{DAAM}^2$

H_1: Varianzas poblacionales son distintas $s_{DT}^2 \neq s_{DAAM}^2$

<u>Entonces:</u>

$$F_{calc} = \frac{s_{DAT}^2}{s_{DAAM}^2} = \frac{0,273}{0,115} = 2,374$$

F_{tabla} (gl_a=2-1=1; gl_b=2-1=1; α=0,05)= 161,44

Respuesta: H_1 se cumple, ya que $F_{calc} > F_{tabla}$. Las varianzas muestrales no son significativamente diferentes.

C-8: Cálculo para t de student para determinación de Au entre DT y DAAM:

Se realiza un estudio de contraste de hipótesis para la significancia de exactitud entre ambos métodos de digestión al 95% de confianza. Para esto se plantea una prueba de hipótesis para las medias poblacionales sabiendo que las varianzas son distintas. Se postulan las siguientes hipótesis

- H_0´: la media poblacional del método por DT no presenta diferencias significativas respecto a DAAM. $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$

- H_1´ verifica que la media poblacional del método por DT presenta diferencias significativos respecto a DAAM$\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$

Entonces para obtener t_{calc} :

$$t_{cal} = \frac{|\bar{x}_a - \bar{x}_b|}{\sqrt{\frac{(n_a-1)s_a^2+(n_b-1)s_b^2}{(n_a+n_b-2)}} * \sqrt{\frac{1}{n_a}+\frac{1}{n_b}}} = \frac{|34{,}71 - 46{,}93|}{\sqrt{\frac{0{,}273\,(2-1)+0.115\,(2-1)}{2+2-2}} * \sqrt{(\frac{1}{2}+\frac{1}{2})}} = 27{,}708$$

t_{tabla} (gl=2+2-2=2;α=0,05/2)= 4,303

Se observa que: t calc> t crit. Se concluye que existe diferencia significativa entre las medias de DAAM y DT. Por lo cual se rechaza H_1 y se acepta.H_0

<u>C-5: Tratamiento de OREAS 934</u>

A continuación se presentan los cálculos realizados para determinar de forma cuantitativa el % de Cu contenido en OREAS 934 mediante los 2 métodos de digestión:

<u>Calculo para determinación de % de Cu en DT:</u>

Muestra 1:

$$\%\,Cu = \frac{0{,}0072L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5006g} * 100$$

$$\boxed{\%\,Cu = 9{,}24}$$

Muestra 2:

$$\%\,Cu = \frac{0{,}0074L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5002g} * 100$$

$$\boxed{\%\,Cu = 9{,}51}$$

Muestra 3:

$$\% \, Cu = \frac{0{,}0075L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5065g} * 100$$

$$\boxed{\% \, Cu = 9{,}52}$$

Muestra 4:

$$\% \, Cu = \frac{0{,}0073L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5010g} * 100$$

$$\boxed{\% \, Cu = 9{,}36}$$

<u>Calculo para determinación de % de Cu en DAAM:</u>

Muestra 1:

$$\% \, Cu = \frac{0{,}0076L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5104g} * 100$$

$$\boxed{\% \, Cu = 9{,}57}$$

Muestra 2:

$$\% \, Cu = \frac{0{,}0075L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5060g} * 100$$

$$\boxed{\% \, Cu = 9{,}52}$$

Muestra 3:

$$\% \, Cu = \frac{0{,}0075L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5066g} * 100$$

$$\boxed{\% \, Cu = 9{,}51}$$

Muestra 4:

$$\% \, Cu = \frac{0{,}0075L * 0{,}1012N * 63{,}5g/eq}{0{,}5037g} * 100$$

$$\boxed{\% \, Cu = 9{,}57}$$

C-6 Preparación de estándar Au:

Para la preparación de estándares:

A partir de una solución de 1000 ppm de Au se toma con una pipeta aforada 10 ml y se lleva a un matraz de 100 ml:

$$1000\ ppm * 10\ ml = 100\ ml * X$$
$$X = 100\ ppm$$

Luego los 100 ppm son diluidos tomando 10 ml y llevándolo nuevamente a 100 ml

$$100\ ppm * 10\ ml = 100\ ml * 10\ ppm$$
$$X = 10\ ppm$$

A partir de estos 10 ppm se realiza las diluciones para las soluciones estándar, correspondientes a 0,5 ppm; 1,0 ppm, 3,0 ppm y 10,0 ppm.

Solución 0,5 ppm

$$10\ ppm * 2{,}5\ ml = 50\ ml * X\ ppm$$
$$X = 0{,}5\ ppm$$

Solución 1,0 ppm

$$100\ ppm * 5\ ml = 50\ ml * X\ ppm$$
$$X = 1{,}0\ ppm$$

Solución 3,0 ppm

$$100\ ppm * 15\ ml = 50\ ml * X\ ppm$$
$$X = 3{,}0\ ppm$$

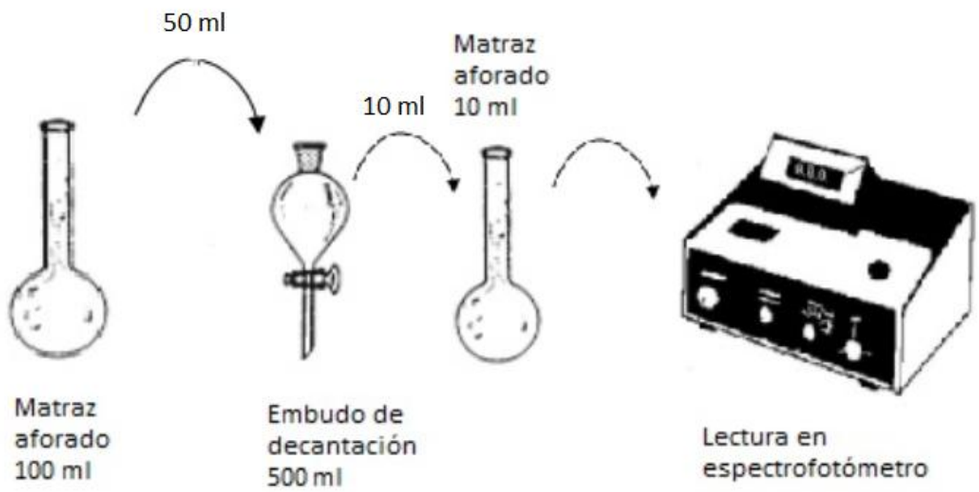
Solución 10,0 ppm

Es tomada la dilución inicial.

C-7: Tratamiento de OREAS 911

Diluciones de muestras realizadas en DT:

A continuación se presenta los cálculos para la determinación de oro en la muestra OREAS 911. Para esta, se considera las diluciones realizadas previamente, donde la muestra tratada se diluye en 100 ml, tomándose una alícuota de 50 ml, llevándose a un embudo de decantación. Al mezclarse con el MIBK se extraen 10 ml retenidos en la fase orgánica pasándose a un matraz de aforo de 10 ml para finalmente ser leído en equipo de EAA, tal como se muestra en la imagen.



Valores DT con todos los puntos de la recta:

Muestra 1:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 1 tratada por DT, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}4069 = 0{,}0472X + (-6{,}12 * 10^{-3})$$
$$X = 8{,}75\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 8{,}75ppm * \frac{10}{5{,}0067\ g} * 2$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 34{,}95\ ppm}$$

Muestra 2:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 1 tratada por DT, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}4159 = 0{,}0472X + (-6{,}12 * 10^{-3})$$
$$X = 8{,}94\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 8{,}94ppm * \frac{10}{5{,}0053\ g} * 2$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 34{,}95\ ppm}$$

<u>Valores DT excluyendo punto de la curva de 10 ppm:</u>

Muestra 1:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 1 tratada por DT, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}4069 = 0{,}0340X + 6{,}83 * 10^{-3}$$
$$X = 11{,}77\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 11{,}77\ ppm * \frac{10}{5{,}0067\ g} * 2$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 47{,}02\ ppm}$$

Muestra 2:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 2 tratada por DT, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}4069 = 0{,}0340X + 6{,}83 * 10^{-3}$$
$$X = 12{,}03\ ppm$$
$$ppm\ Au\ muestra\ original = 12{,}03\ ppm * \frac{10}{5{,}0053\ g} * 2$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 48{,}07\ ppm}$$

Valores DT excluyendo punto de la curva de 3 ppm:

Muestra 1:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 1 tratada por DT, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}4069 = 0{,}0472X + 1{,}03 * 10^{-3}$$
$$X = 8{,}60\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 8{,}60\ ppm * \frac{10}{5{,}0067\ g} * 2$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 34{,}31\ ppm}$$

Muestra 2:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 2 tratada por DT, se calcula la concentración de la muestra

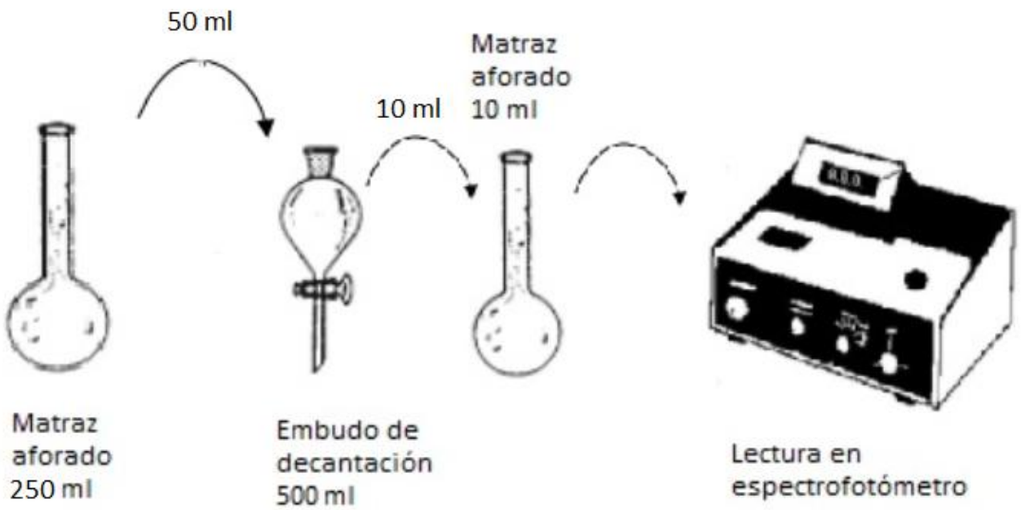
$$0{,}4159 = 0{,}0472X + 1{,}03 * 10^{-3}$$
$$X = 8{,}78\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 8{,}78\ ppm * \frac{10}{5{,}0053\ g} * 2$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 35{,}08\ pp}$$

Diluciones de muestras realizadas en DAAM:

A continuación se presenta los cálculos para la determinación de oro en la muestra OREAS 911. Para esta, se considera las diluciones realizadas previamente, donde la muestra tratada repartida en los recipientes de horno digestor, se mezclan y se diluyen en 250 ml, tomándose una alícuota de 50 ml, llevándose a un embudo de decantación. Al mezclarse con el MIBK se extraen 10 ml retenidos en la fase orgánica pasándose a un matraz de aforo de 10 ml para finalmente ser leído en equipo de EAA, tal como se muestra en la imagen.



Valores DAAM con todos los puntos de la recta:

Muestra 1:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 1 tratada por DAAM, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}0711 = 0{,}0240X + (-7{,}05 * 10^{-4})$$
$$X = 2{,}99\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 2.99\ ppm * \frac{50}{3{,}0311\ g}$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 49{,}32\ ppm}$$

Muestra 2:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 2 tratada por DAAM, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}0709 = 0{,}0240X + (-7{,}05 * 10^{-4})$$
$$X = 2{,}98\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 2{,}98\ ppm * \frac{50}{3{,}0522\ g}$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 48{,}82\ ppm}$$

<u>Valores DAAM excluyendo punto de la curva de 10 ppm:</u>

Muestra 1:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 1 tratada por DAAM, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}0711 = 0{,}0183X + (-4{,}83 * 10^{-3})$$
$$X = 3{,}62ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 3{,}62\ ppm * \frac{50}{3{,}0311\ g}$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 59{,}71\ ppm}$$

Muestra 2:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 2 tratada por DAAM, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}0709 = 0{,}0183X + (-4{,}83 * 10^{-3})$$
$$X = 3{,}61\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 3{,}61\ ppm * \frac{50}{3{,}0522\ g}$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 59{,}13\ ppm}$$

<u>Valores DAAM excluyendo punto de la curva de 3 ppm:</u>

Muestra 1:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 1 tratada por DAAM, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}0711 = 0{,}0240X + 2{,}54 * 10^{-3}$$
$$X = 2{,}86ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 2{,}86\ ppm * \frac{50}{3{,}0311\ g}$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 47{,}17\ ppm}$$

Muestra 2:

Mediante la ecuación lineal, para la muestra 2 tratada por DAAM, se calcula la concentración de la muestra

$$0{,}0709 = 0{,}0240X + 2{,}54 * 10^{-3}$$
$$X = 2{,}85\ ppm$$

$$ppm\ Au\ muestra\ original = 2{,}85\ ppm * \frac{50}{3{,}0522\ g}$$

$$\boxed{ppm\ Au\ muestra\ original = 46{,}69\ ppm}$$

ANEXO C: IMÁGENES

Estas imágenes fueron fotografiadas en las sesiones de laboratorio de este trabajo

Figura B-1. Muestras de concentrado de cobre en plancha calefactora en DT para determinación de Cu

Figura B-2. Muestras de concentrado de cobre repartidas en recipientes de teflón para DAAM para determinación de Cu

Figura B-1. Estado siruposo de concentrado de cobre correspondiente a OREAS 934 por medio de DT

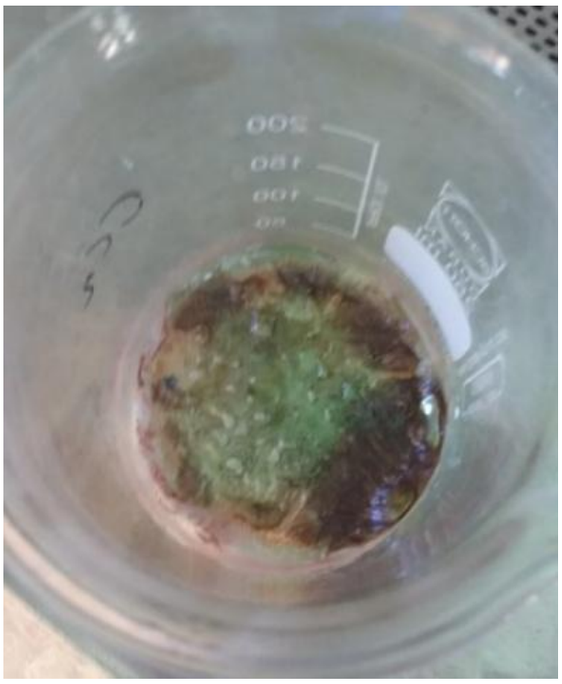


Figura B-2. Filtración de precipitado de OREAS 934 por medio de DAAM.

Figura B.3 Anillo azul característico ocasionado por la adición de NH_3 causando precipitación del hierro en solución.

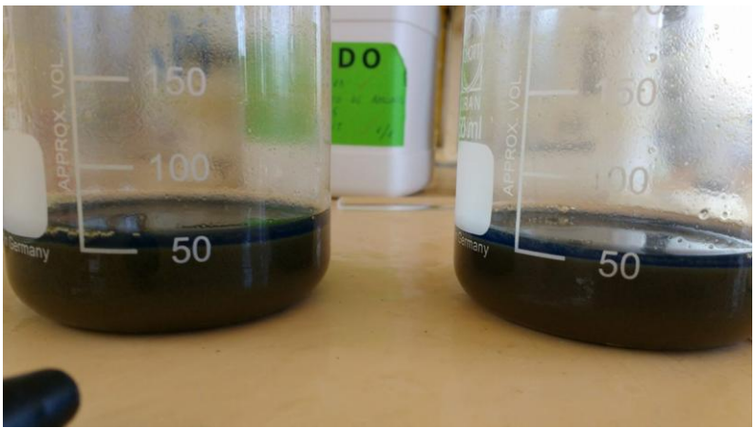


Figura B-3. Cu en solución valorado con $Na_2S_2O_3*5H_2O$, punto inicial en DT

Figura B-4. Cu en solución valorado con $Na_2S_2O_3*5H_2O$, punto final en DT

Figura B-5. Cu en solución valorado con $Na_2S_2O_3*5H_2O$, punto inicial en DAAM

Figura B-6. Cu en solución valorado con $Na_2S_2O_3*5H_2O$, punto final en DAAM

Figura B-7. Muestra OREAS 991 después de ser sometida a calcinación para determinación de oro

Figura B-8. Solución estándar de oro 1000 ppm

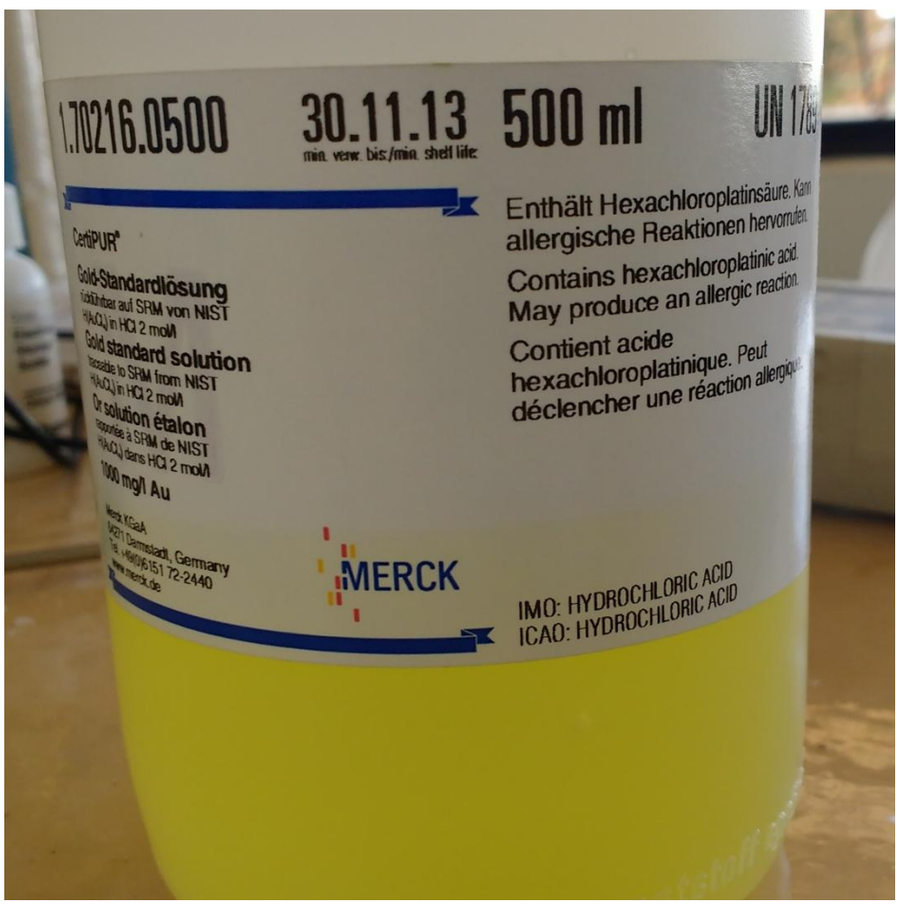


Figura B-9. DT en plancha calefactora para determinación de oro.

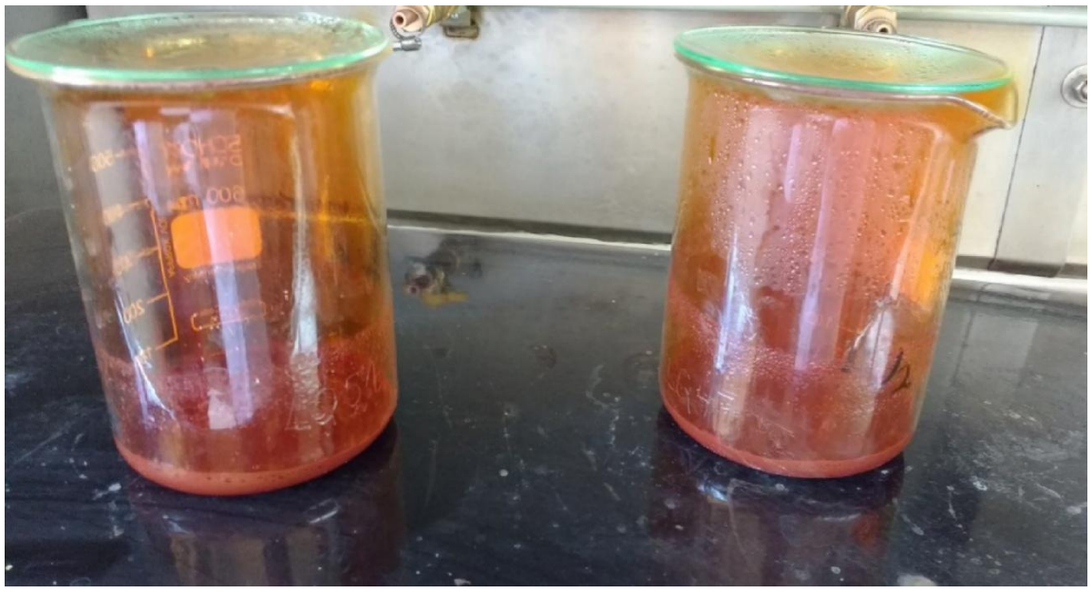


Figura B-9. Disposición de recipientes de teflón para determinación de oro por DAAM

Figura B-9. Estado siruposo de muestras concentrado de cobre para determinación de oro en DT

Figura B-9. Concentrado en solución previo a separación en fase orgánica en DAAM

Figura B-9. Primer lavado de residuo en filtro por gravedad para DT (izquierda) y DAAM (derecha).