

**EMPRESA COMERCIAL
PARA LA INDUSTRIA
METALURGICA Y
METAL-MECANICA**

Dedicada a la atención de las ramas del desarrollo metal-mecánico y geológico-minero ECIMETAL es una institución que brinda sus servicios en la realización de proyectos, estudios, suministros de equipos y materiales, así como asistencia técnica para la instalación de plantas industriales, líneas tecnológicas, completamiento de plantas y entrenamiento de personal.

**COMMERCIAL
ENTERPRISE FOR
METAL-MECHANIC
AND METALLURGICAL
INDUSTRY**

Specialized in the development of geological-mining and Metal-Mechanic branches, ECIMETAL is an institution offering its services in the preparation of projects and studies, as well as in the supply of equipment, materials and technical assistance for the installation of industrial plants, technological lines, completion of plants and training of personnel.

**ENTREPRISE
COMMERCIALE
POUR L'INDUSTRIE
METALURGIE
ET METAL-MECANIQUE**

ECIMETAL est une institution consacrée au développement métal-mécanique et géologique-minier qui offre ses services dans la réalisation de projets, d'études, de fourniture des matériels et matériaux. D'autre part, ECIMETAL offre de l'assistance technique dans le montage des installations industrielles, les procédés technologiques, les compléments d'usines et les stages pour le personnel.



**EMPRESA COMERCIAL PARA LA INDUSTRIA
METALURGICA Y METALMECANICA**

Ave. Rancho Boyeros y 19 de Mayo. Edificio CECE. La Habana. Cuba.
Phone number: 7 5648. Telex: 511404 - 511555.

ODU: 543.42:54.06:549.261

**APLICACION DE LA ESPECTROFOTOMETRIA AL ANALISIS QUIMICO DE HIERRO EN
LATERITAS**

Lic. Humberto Argota C.; Lic. Angel Fernández H.; C.Dr. Ana M. Cónsul O.;
Empresa de Geología Santiago

RESUMEN

Se estudia la aplicación del método espectrofotométrico de determinación de hierro con ácido sulfosalicílico en la evaluación del contenido de este elemento en minerales lateríticos.

Se realiza una doble dilución de la muestra, para hacer corresponder el contenido de hierro presente en el mineral, con el intervalo óptimo de la curva de calibración.

Se seleccionan cinco muestras naturales, y se les realizan determinaciones con el método propuesto y con el procedimiento clásico de valoración con dicromato de potasio. Se comparan estadísticamente los resultados a través de los contrastes para las varianzas y las medias, demostrándose que la técnica investigada, es útil para el análisis químico de hierro en lateritas a cualquier nivel de concentración.

Se evalúa la precisión y exactitud del método con muestras patrón de referencia obteniéndose resultados satisfactorios.

ABSTRACT

The application of the iron determination spectrophotometric method with sulphosalicylic acid to lateritic ores analysis was studied.

Double dilution from samples was necessary in order to make equal the iron concentration in both samples and optimum calibration curve range.

Five natural samples were chosen and determinations with this method and classical bichromatometric procedure were made. Statistical comparisons for the results, using fisher and student test for variance and means, demonstrated that the investigated technique is useful for iron chemical analysis in laterites ores in whole concentration range.

The precision and accuracy for this method were evaluated with standard reference samples and satisfactory results were obtained.

INTRODUCCION

La aplicación en gran escala de los métodos espectrofotométricos data de 1940, fecha en que ellos adquieren mucha importancia dentro del análisis químico, debido al desarrollo de la instrumentación y la disponibilidad de buenos equipos comerciales.

A pesar de que han transcurrido casi 50 años, la cantidad de artículos que se publica anualmente en revistas científicas sobre esta técnica fisicoquímica es realmente considerable.

La espectrofotometría ha sobrevivido hasta nuestros días y esto se debe a tres factores fundamentales: el amplio desarrollo de sus bases teóricas, los éxitos alcanzados en la utilización de nuevos reactivos orgánicos más selectivos, y la matemización de sus procedimientos analíticos [1].

La aplicación de este método instrumental, en el análisis químico de hierro, ha alcanzado significativos logros y eso está relacionado con la abundancia de este elemento en la naturaleza.

En 1963 Maites [2] resumió los procedimientos espectrofotométricos más conocidos hasta esa fecha para la determinación de hierro en diferentes materiales. En su recopilación se observa que los reactivos colorantes más usados fueron algunos derivados de la 1,10 fenantrolina y de la 2,2 dipiridina, así como el tiocianato de potasio.

En el período comprendido entre 1964 y 1970 fue la explosión de la absorción atómica [3], sin embargo en estos años, aparecieron en la literatura más de 20 nuevos reactivos para el análisis espectrofotométrico de hierro; entre los que están el 4 (2-piridil azo) resorcinol, el ácido tiobarbitúrico y otros [4, 5 y 6].

De 1971 a 1980 se reporta la síntesis y propiedades analíticas de otros reactivos que pueden usarse para el análisis de hierro. En esa época se utilizan el

metilxilenol azul, el pirocatecol violeta, la rodamina B; así como muchos derivados más de la piridina, semicarbazona, fenantrolina, hidroxiquinolina, etc. [7, 8, 9 y 10].

En los últimos años se continúa trabajando en esta dirección [11, 12 y 13] y de cierta forma se han comenzado a estudiar nuevas aplicaciones analíticas de reactivos ya conocidos; ejemplo de ello lo constituye la utilización del nitroso R-Salt [14] y el ácido tioglicólico [15].

En gran medida el empleo de todas estas técnicas espectrofotométricas, ha estado orientado hacia la determinación de microconcentraciones del elemento, esto se explica por la gran efectividad que poseen los métodos clásicos para el análisis de altas concentraciones.

En este trabajo se investigan las condiciones experimentales que permitan realizar el análisis espectrofotométrico de hierro con ácido sulfosalicílico en lateritas, para todo su intervalo de concentraciones. Los porcentajes de hierro en estas minerales oscilan, desde aproximadamente 5 % en la serpentinita dura, hasta algo más de 50 % en la laterita ocreta.

Parte experimental

Se seleccionaron 5 muestras de laterita cuyos contenidos de hierro abarcaron el intervalo de concentraciones entre 10 y 50 %. Estas fueron pulverizadas a una granulometría menor de 0,075 mm, homogenizadas y secadas en una estufa a 110 °C. La metodología seguida es la que se describe en continuación.

Se pesó 1 g de la muestra en una balanza analítica, se traspasó a un vaso de precipitados y se añadieron 40 mL de mezcla de ácidos (HCl : HNO₃ : H₂O = 10 : 1 : 10) [17]. Se descompuso en la plancha, se disolvieron sales y se enrasó con agua destilada en un volumétrico de 250 mL de capacidad. La solución se filtró y del filtrado se tomaron 2 alícuotas: una para la realización del

análisis volumétrico con dicromato de potasio [18] y otra para la determinación espectrofotométrica con ácido sulfosalicílico [19].

Descripción del método volumétrico

Se tomó una alícuota de 50 mL y se transfirió a un erlenmeyer, se añadieron 10 mL de HCl concentrado y se llevó a la plancha hasta una temperatura de 70 °C. Se redujo el Fe(III) a Fe(II) con gotas de SnCl₂ al 5 %, y se adicionaron 5 gotas en exceso. Se enfrió la solución y se adicionaron 5 mL de HgCl₂ al 4 %, se esperaron 5 min y se añadieron 10 mL de ácido Specker (H₃PO₄ : H₂SO₄ : HCl : H₂O = 2 : 2 : 2 : 7) [17]. Se adicionaron 5 gotas de indicador difenilamina sulfonato de sodio al 1 % y se valoró con solución de K₂Cr₂O₇ 0,025 mol/L hasta cambió de color de verde claro a violeta.

Descripción del método espectrofotométrico

Con el objetivo de hacer corresponder los elevados contenidos de hierro presentes en las lateritas, con el intervalo óptimo de la curva de calibración, se realizó lo siguiente.

De la solución filtrada, se tomó una alícuota de 10 mL que fue vertida en un volumétrico de 250 mL que contenía 20 mL de HCl 1:1 y se enrasó con agua destilada. La adición de ácido se hizo con el objetivo de mantener el pH de la solución suficientemente ácido, y así evitar la precipitación del hidróxido de hierro.

De esta última solución se pipetearon alícuotas de 10 o 20 mL (según el contenido de hierro en la muestra), que se transfirieron a un volumétrico de 100 mL y se añadieron bajo constante agitación, 5 mL de cloruro de hidroxilamina al 10 %, 10 mL de ácido sulfosalicílico al 10 % y 10 mL de NH₄OH concentrado. Se enrasó con agua destilada y se midió la densidad óptica contra un blanco con reactivos en un espectrofotómetro Pye Unicam SP-600 a 424 nm después de 10 min.

Para la construcción de la curva de calibración se tomaron, en volúmenes de 100 mL, diferentes cantidades de una solución standard que contenía 0,1 mg de Fe por mL y se procedió de la misma forma que para las muestras. En la figura 1 se observa como se cumple la ley de Beer en el intervalo de concentraciones que se estudia. Los puntos experimentales son el promedio de 10 resultados independientes.

Resultados y discusión

A cada una de las 5 muestras seleccionadas se les determinó el contenido de hierro por los métodos antes descritos, realizándose un total de 10 réplicas por nivel de concentración. Se calcularon los valores promedio (\bar{X}) y las varianzas (S^2) para cada procedimiento, se compararon los resultados contenidos en cuanto a precisión y exactitud a través de las pruebas estadísticas de Fischer (F) y Student (t) respectivamente, con un 95 % de confiabilidad en las decisiones [20].

En la tabla 1 se resumen los resultados de la comparación entre ambos métodos. Como se puede observar, ningún valor experimental de F excede el teórico, lo que significa que las dos metodologías poseen precisiones comparables en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

Con este conocimiento, se efectuó el cálculo de la estimación combinada de las varianzas y se realizó el contraste entre las medias, demostrándose que no existen diferencias significativas entre los procedimientos (vea la tabla 1).

La aceptación de la hipótesis de igualdad entre las medias sirve para concluir que el método espectrofotométrico aquí descrito, es útil para el análisis químico de hierro en mineral laterítico a cualquier nivel de concentración, ya que conduce a los mismos resultados que se obtienen cuando se utiliza el método clásico de valoración con dicromato de potasio [18].

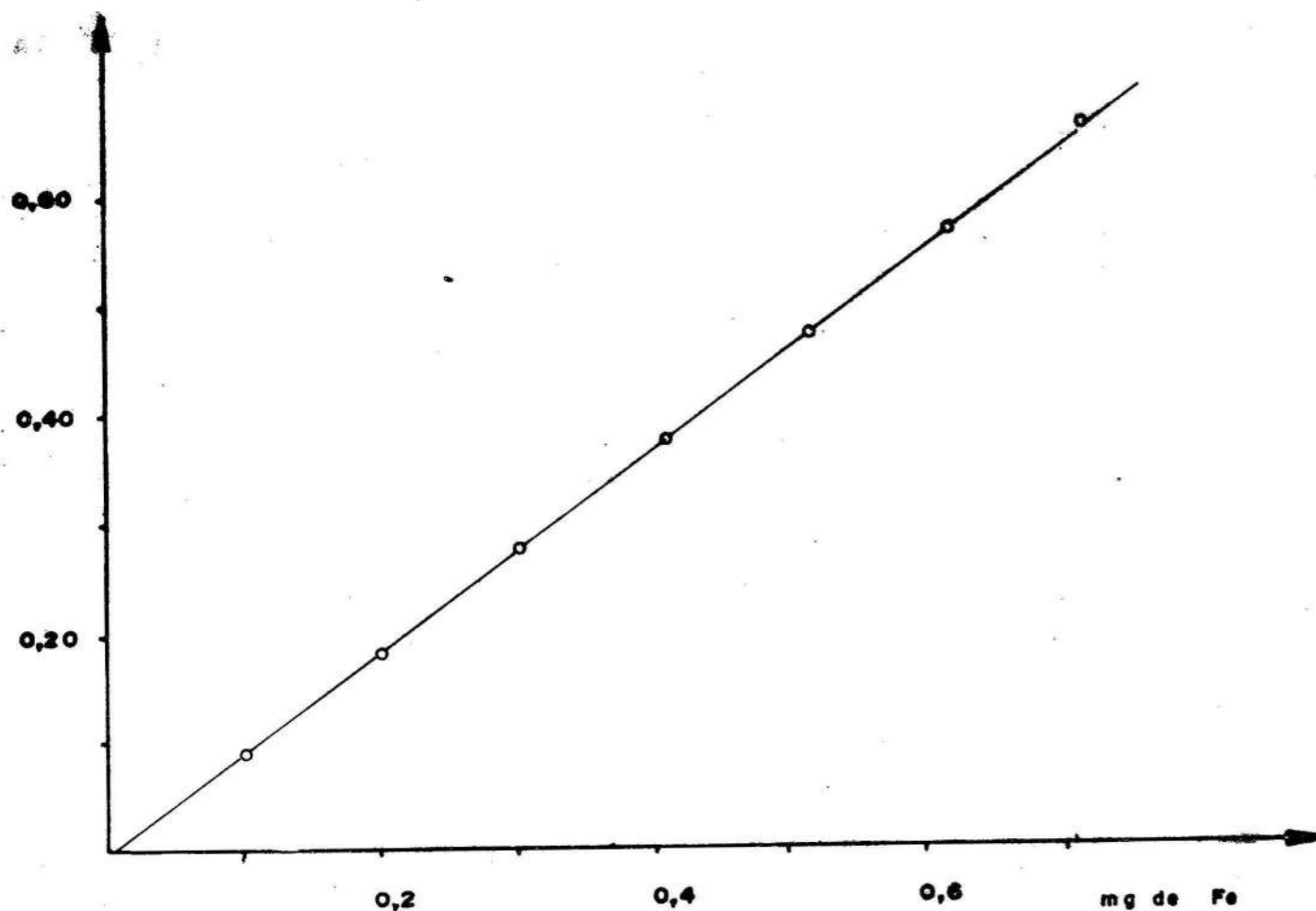


Figura 1 Gráfico de calibración para el hierro en el intervalo de trabajo

Tabla 1 Resultados de la comparación estadística entre los métodos analíticos (en % Fe)

Muestra	Volumétrico \bar{X}	S^2	Espectrofotométrico \bar{X}	S^2	Estadígrafo F	t
1	10,32	0,015	10,27	0,015	1,00	0,41
2	17,42	0,010	17,50	0,005	2,00	0,92
3	30,24	0,012	30,34	0,015	1,25	0,86
4	42,02	0,007	42,11	0,010	1,43	0,98
5	50,74	0,004	50,78	0,007	1,75	0,54

Valores teóricos: $F_{0,95(9,9)} = 3,18$
 $t_{0,95; 18} = 2,10$

Los resultados obtenidos demuestran que la variante experimental de efectuar una doble dilución de la muestra, para utilizar el intervalo óptimo de la curva de calibración, es correcta porque no introduce errores que afectan la calidad de la determinación analítica.

La evaluación de la precisión y exactitud del método propuesto se hizo utilizando la muestra patrón de referencia del CAME serpentinita SW, y las muestras patrón interno del Laboratorio "Elio Trincado" de la Empresa de Geología Santiago, laterita N4 y laterita N6. Se realizaron 10 determinaciones independientes en cada una de ellas se calcularon las medias y su intervalo de confiabilidad, utilizando el estadígrafo $t_{(0,95; 9)} = 2,26$. Los resultados experimentales se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Evaluación de la precisión y exactitud del método espectrofotométrico con patrones de referencia (en % Fe)

	Serpentina-SW	Laterita-N4	Laterita-N6
Valor medio	5,20	19,27	35,86
Valor real	5,18	19,39	35,96
Error absoluto	0,02	- 0,12	- 0,10
Error experimental \pm 0,03		\pm 0,27	\pm 0,30

Al comparar los errores absolutos de cada muestra, con los intervalos de confiabilidad, de las medias, vemos que en los tres casos, la diferencia entre el resultado promedio de los análisis y el valor real es menor que el probable error accidental. Esto significa que los errores verdaderos están dentro de los límites de los errores experimentales, razón por la cual llegamos a la conclusión, de que el método que se investiga no está afectado por errores sistemáticos.

En la tabla 2 se observa además, que el error experimental aumenta con la concentración de hierro. Esto explica si se tiene presente que para una misma variación de absorbancia corresponde un mayor

error experimental cuando la concentración es más alta.

Sin lugar a dudas puede afirmarse, que los límites de confiabilidad de las medias son adecuados para cada nivel de concentración, y además las diferencias entre los valores promedios y reales son lo suficientemente pequeñas como para dar una seguridad razonable de que los valores experimentales de las concentraciones son las verdaderas. De aquí que pueda concluirse que el método es preciso y exacto y puede utilizarse para realizar la determinación de hierro en cualquier tipo de mineral laterítico.

CONCLUSION

Es posible determinar el contenido de hierro presente en las lateritas a cualquier nivel de concentración

con precisión y exactitud utilizando el método espectrofotométrico con ácido sulfosalicílico, si se realiza previamente una doble dilución de la muestra, para garantizar que el contenido de hierro está dentro del intervalo óptimo de la curva de calibración.

REFERENCIAS

- BOLTZ D., F. and G. MELLON M.: "Light absorption spectrometry. in *Analytical Chemistry*. Vol. 36, No. 5, p. 256 (1964).
- _____ : Ligh absorption spectrometry. in *Analytical Chemistry*. Vol. 42, No. 5, p. 252, 1968.

3. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 42, No. 5, p. 152, 1970.
4. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 44, No. 5, p. 300, 1972.
5. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 44, No. 5, p. 227, 1974.
6. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 48, No. 5, p. 216, 1976.
7. CHERNAYA N., V.; G. MATYASHEV V. and A. OMELCHENKO Y.: Use of nitroso R-salt for photometric determination of iron" in Analytical Abstracts. Vol. 46, No. 4, 1984.
8. DIXON W., J. y J. MASSEY F.: Introducción al Análisis Estadístico. Ediciones del Castillo S.A., Madrid, 1974.
9. HOWELL J., A. and H. HARGIS L.: Ultraviolet and light absorption spectrometry. Analytical Chemistry. Vol. 54, p. 171
10. _____ : Ultraviolet and light absorption spectrometry. Analytical Chemistry. Vol. 54, p. 171, 1982.
11. MEITES, L.: Handbook of Analytical Chemistry. New York, McGraw Hill Book Company INC, 1963.
12. NEMORI S., M. and T. KONDO: Spectrophotometric determination of iron with thioglycolic acid. Analytical Abstracts. Vol. 46, No. 7, Abstract 78-116, 1984.
13. NS 01-99-01: Soluciones de concentraciones aproximadas M. M. G., 1974.
14. NS 44-10-03: Determinación volumétrica de hierro en mineral laterítico. M.M. G., 1974.
15. NS 44-19-07: Determinación fotométrica de hierro. Método del ácido sulfosalicílico. M. M. G., 1976.
16. PRICE W., J.: Analytical Atomic Absorption Spectrometry. Heyden and Sons Ltd., London, 1974.
17. STRAUB W., A. and K. HURWITZ J.: "Ferrous Analysis". Analytical Chemistry. Vol. 55, No. 5, p. 214 R-232 R, 1983.
18. _____ : "Ferrous Analysis". in Analytical Chemistry. Vol. 57, No. 5, p. 54, 1983.
19. SMIRNOV V., I.: Geología de yacimientos metálicos. Moscú, Editorial MIR, 1982.
20. ZOLOTOV, YU. A.: "Tendencias actuales del análisis espectrofotométrico. Zh. Khim. Vol. 19, No. 14, 1984.

CDU : 669.253.2

INFLUENCIA DEL REGIMEN DE AERACION SOBRE LAS EXTRACCIONES DE COBALTO EN LA PRIMERA ETAPA DE LIXIVIACION CARBONATO-AMONIACAL DE LOS MINERALES REDUCIDOS DE NIQUEL

Ing. Antonio Chang C.; Instituto Superior Minero Metalúrgico; Dr. Drobojotov Grigori N. ; Instituto de Minas de Leningrado; Ing. José I. Rodríguez; Ing. Armin Mariño P.; Instituto Superior Minero Metalúrgico

RESUMEN

En el presente trabajo se demuestra de forma teórico experimental, en una escala de laboratorio confiable, la posibilidad de alcanzar elevadas extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación bajo el control de la oxidación del Fe(II) a velocidades específicas de aire menores o iguales a $1,4 - 1,8 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$, determinando el cambio en la concepción del objetivo tecnológico de esta operación, siempre y cuando las composiciones de los licores se mantengan entre $1,5 - 1,7$ de $\text{C}_{\text{NH}_3} / \text{C}_{\text{CO}_2}$ cuando la C_{NH_3} es alrededor de $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

ABSTRACT

In the present work, it is theoretical and experimentally proved at a reliable lab scale, the possibility of achieving high cobalt extractions in the first leaching stage controlling the Fe II oxidation at aeration-determined speeds lower or equal to $1,4 - 1,8 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$, determining a change in the conceptions of the technological objective of this operation providing that liquor compositions range between $1,5-1,7 \text{ C}_{\text{NH}_3} / \text{C}_{\text{CO}_2}$ when C_{NH_3} is about $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.