

CDU : 535.24 : 553,48 : 541,19 : 519,281 (729,17)

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE NIQUEL EN MINERAL LATERITICO

Lic. Luis Quevara F. Empresa Cmdte. Renè Ramos Latour . Lic. Felipe Núñez G. Empresa Cmdte. Renè Ramos Latour . C.Dr. Jorge Collazo G. Universidad de La Habana.

ABSTRACT

En el presente trabajo se desarrolla un método para la determinación espectrofotométrica de níquel en mineral laterítico, empleando la Dimetilglioxima como agente formador de la coloración.

El medio básico utilizado es el hidróxido de sodio, empleándose el EDTA para evitar la precipitación de algunos cationes presentes.

Los resultados obtenidos se comparan estadísticamente contra el método habitual mediante un análisis de dispersión simple, utilizando los estadígrafos F y t.

66

RESUMEN

This work describes a method for the spectrophotometric determination of nickel in lateritic ores, by using dimethylglyoxym as color-giving agent.

Sodium hydroxide is used as basic medium and EDTA is used to prevent precipitation of some cations present in the reaction.

Results are statistically confronted against the habitual method through a simple dispersion analysis, and using Fandt stadigraphs.

INTRODUCCION

Los principales yacimientos de mineral de níquel de Cuba se encuentran distribuidos en una extensa faja a través de la parte norte de la provincia Holguín, constituyendo una de las mayores reservas mundiales.

Los minerales de níquel de Cuba son típicas lateritas, altamente lixiviadas con un alto contenido de óxido de hierro y aluminio. Estas constituyen concentrados residuales de intemperismo químico, en lugares de serpentinas que originalmente estaban compuestas por peridotita [1] .

En nuestro país existen, en estos momentos, dos importantes complejos industriales para procesar los minerales oxidados de níquel, encontrándose en fase de terminación una tercera planta metalúrgica, la cual colocará a nuestro país en un lugar destacado en la producción niquelífera mundial.

El mineral que es potencialmente explotado mediante la tecnología CARON es aquel que contiene más de 1 % de níquel, debido a esto, es vital hacer un levantamiento geológico de los yacimientos para poder seleccionar las zonas mineras que puedan ser agotadas.

Por todo esto es fundamental poseer un método de ensayo químico que permita diferenciar los contenidos de níquel en las diferentes zonas con suficiente preci-

sión y exactitud, siendo además un método que pueda adaptarse al análisis de rutina de un laboratorio analítico industrial.

El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un método analítico para la determinación espectrofotométrica del níquel en el mineral laterítico, que es una modificación al método actualmente vigente.

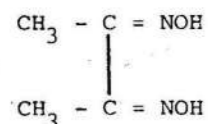
Níquel. Caracteres analíticos

El catión es de color verde y ácido, aunque no lo suficiente para que su hidróxido se disuelva en exceso de CH^- . Forma complejo con el amoníaco de color azul. El níquel, puede, también funcionar con valencia 3 y se admite la existencia de óxido niquelífero Ni_2O_3 ; cualquier compuesto de níquel de valencia superior a 2, al ser disuelto en ácidos, origina siempre cationes Ni^{2+} . Por consiguiente en solución acuosa sólo es estable el catión Ni^{2+} . Con valencias superiores el elemento no forma cationes, pero sí complejos estables [2]

Discusión del problema

La dimetilglioxima (DMG), también conocida como butanodioxima es uno de los reactivos orgánicos primeramente conocidos y de gran sensibilidad. Su fórmula estructural es la siguiente:

67



La reacción entre el níquel (II) y la DMG en medio alcalino en presencia de oxidante es ampliamente utilizada en la práctica analítica. Como resultado de la misma se forma un compuesto cuyas soluciones tienen un color rojizo con una relación Ni : DMG de 1:3 . La absorbencia máxima se observa a una longitud de onda de 470 nm , con un coeficiente de extinción de 13 000 . El oxidante más utilizado es una solución de lodo, interfiriendo en la determinación el cobre, el cobalto y todos los elementos cuyos iones formen precipitados de hidróxidos en medios alcalinos [3]

Otros agentes oxidantes comúnmente utilizados son el bromo y el persulfato de amonio, los mismos pueden ser aplicados antes de añadir la dimetilglioxima o en presencia del reactivo formador del color. El color puede desarrollarse sin el agente oxidante, pero se intensifica por lo menos por un factor 3 n su presencia. Existen numerosas referencias que estudian la inestabilidad del complejo níquel dimetilglioxima. Si no se mantiene un exceso del oxidante utilizado la temperatura a la cual se desarrolla el color debe

mantenerse por debajo de 30 °C [4]

Una relación en peso DMG: Ni de 5:1 al menos, es esencial para el máximo desarrollo del color.

El manganeso es otro de los elementos que de estar presente en cantidades apreciables pudiera interferir en la determinación.

En ocasiones es necesario utilizar grandes cantidades de citrato para eliminar la interferencia, fundamentalmente del hierro y del aluminio, el efecto buffer del mismo implica la necesidad de utilizar más hidróxido de amonio o de sodio para lograr el pH óptimo.

La reacción fotométrica no ha sido establecida firmemente, algunos autores plantean la formación del complejo dimetilgliorimato de níquel con el mismo en estado de oxidación mayor de 2. Otro punto de vista mantiene que la DMG es la oxidada y que el producto resultante se combina con el níquel. Aparentemente se pueden formar dos compuestos coloreados, conteniendo níquel y DMG de las razones de 1:2 y 1:4 . El complejo 1:4 es un anión monovalente, en el cual el níquel se encuentra presumiblemente en estado Trivalente.

Las estructuras de estos complejos no han sido establecidas [5] . El complejo 1:2 se forma en medio amoniacal solamente,

pero es inestable y se convierte en el complejo 1:4 .

El uso de una alta alcalinidad, permite prescindir de la adición de alcohol, lo cual ha sido utilizado en algunos procedimientos para incrementar la estabilidad del calor.

Desventajas del método actual

El método actual [6] desarrollo del color con DMG en medio amoniacal presenta dos desventajas fundamentales que son: La inestabilidad del color y debido a esta, la limitación de la productividad del trabajo. El color una vez desarrollado es estable durante unos 5 min y la solución debe leerse antes de los 3 min de desarrollado el color y por tanto la operación de desarrollo del color y lectura debe ser ejecutada por dos personas sincronizadamente lo cual afecta la productividad. Además, la sensibilidad del método no es alta; lo cual provoca errores en concentraciones bajas de níquel.

Fórmulas estadísticas utilizadas

A continuación se relacionan las fórmulas estadísticas empleadas para calcular los diferentes estadígrafos con que se trabajan en esta investigación.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

\bar{X} : Media aritmética

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{N - 1}$$

S^2 : Varianza

$$F = \frac{S^2_{\text{mayor}}}{S^2_{\text{menor}}}$$

F : Estadígrafo de Fisher

$$t = \frac{|\bar{X}_i - \bar{X}_j|}{\sqrt{\frac{l}{n_i} + \frac{l}{n_j}}} \sigma$$

t : Estadígrafo de Student

$$\sigma = \sqrt{\frac{n_i S_l^2 + n_j S_j^2}{n_i + n_j}}$$

σ : Varianzas conjugadas

$$r = \frac{N \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[N \sum x^2 - (\sum x)^2] \cdot [N \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

r : Coeficiente de correlación

$$b = \frac{(\sum y)(\sum x^2) - (\sum x)(\sum xy)}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

b : Intercepto de la recta mínimo cuadrática.

$$m = \frac{N \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

m : Pendiente de la recta mínimo cuadrática.

$$Rt = 2 \sqrt{2} S$$

Rt : Repetibilidad

$$V = \frac{S}{x} 100$$

V : Coeficiente de variación

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y soluciones

En el trabajo se emplearon las siguientes soluciones.

Mezcla de ácidos clorhídrico + nítrico.

(HCl : HNO₃ : H₂O) (10; 1:10)

Solución de tartrato de sodio y potasio 200 gl⁻¹

Solución de iodo 1,3 gl⁻¹ disuelto en un medio de 4 gl⁻¹ de KI .

Solución de DMG en medio de NaOH

1,9 gramos de DMG y 15 gramos de NaOH por L .

Solución de EDTA 9,3 gl⁻¹

Solución de tartrato de sodio 185 gl⁻¹

Solución de tartrato de potasio 215 gl⁻¹

Equipo empleado

Espectrofotómetro UV/visibles SPG-550 con registro digital y accesorio de llenado automático de la celda.

Muestras

Para el desarrollo de la investigación se seleccionaron cuatro muestras de referencia cuyos contenidos de níquel han sido evaluados por varios laboratorios y los resultados emitidos procesado estadísticamente.

Estas muestras minerales, han sido pulverizadas hasta una granulometría no mayor de 0,074 mm (Tamiz 200 mesh) y fueran secadas a 107 ± 3 °C por un período no menor de 2 h y observadas en una desecadora.

Muestras	Identificación	% Ni
1	Standard A	0,67
2	Standard C	1,20
3	Standard F	1,31
4	Standard H	1,64

Ajuste de las condiciones

Se realizaron experimentos previos para ajustar la concentración de las soluciones, para que el volumen a añadir sea el óptimo en el método de rutina ; 10 ml . En esta etapa, se evidenció la necesidad de utilizar la EDTA para complejar cationes, fundamentalmente al magnesio, que comenzaban a precipitar algún tiempo después de desarrollado el color. Se determinó que era necesario esperar cerca de 10 min para que el color desarrollara completamente antes de añadir la solución de EDTA, y evitar así

la competencia entre la DMG, lo cual afectaría la lectura. Además se decidió eliminar el paso de añadir DMG en solución alcohólica y en su lugar añadir la DMG en solución de hidróxido de sodio con la cual se elimina una adición y hace la determinación más rápida y adecuada para un método de rutina. Debe añadirse que la sensibilidad de este método es 2,5 veces superior al actual.

Análisis del cumplimiento de la Ley de Lambert - Beer

Una vez ajustadas las condiciones para un método de rutina fue estudiado el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, esto es, la linealidad de la respuesta con la absorbencia. Para esto, se tomaron las muestras de referencia identificadas como standard A, C, F y H y una vez tratados adecuadamente se obtuvieron sus lecturas fotométricas. Estas lecturas fueron procesadas estadísticamente por el método de los mínimos cuadrados encontrándose una linealidad casi perfecta, además se determinó que el intercepto no es significativo y puede ser considerado como cero.

TABLA Nº.1 LECTURA DE LOS STANDARDS

Standards	Lectura	Conc. (% Ni)
A	0,323	0,67
C	0,581	1,20
F	0,629	1,31
H	0,802	1,64

r = 0,999 b = 0,018 m = 2,033

El método propuesto, es el siguiente:

Pesar 1,000 0 ± 0,000 2 g de la muestra y transferir ésta a un vaso de precipitados de 250 mL . Luego se adicionan 40 mL de la mezcla de ácidos, se cubre con un vidrio reloj y se reduce el volu-

men por ebullición hasta unos 5 mL aproximadamente.

Enfríe a temperatura ambiente, lave el vidrio reloj y las paredes del vaso de precipitados con agua destilada, transfiera cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL de capacidad. Enrase y homogenice.

Filtre a través de un papel de filtro de densidad media, recibiendo el filtrado en un vaso de precipitados de 250 mL, utilizando las dos primeras porciones del mismo para enjuagar.

Tome una alícuota de 5 mL de la solución filtrada y transfiera esta a un matraz aforado de 100 mL.

Adicione los siguientes reactivos agitando después.

10 mL de solución de tartrato de sodio y potasio.

10 mL de solución de iodo.

10 mL de solución de DMG/NaOH

Después de 10 min, añada 10 mL de solución de EDTA.

Diluya hasta el enrase y homogenice. Mida la absorbancia a 470 nm utilizando una celda de 1 cm de

peso de luz, y un blanco de reactivos para fijar el cero del equipo.

Estudio comparativo de ambos métodos

Para el estudio comparativo se eligieron las muestras de referencia standard A, C y H, determinamos sus contenidos en un número de 15 réplicas por ambos métodos. Los resultados se analizaron estadísticamente por un análisis de dispersión simple para determinar si la precisión y la exactitud no son significativamente diferentes.

Los estadígrafos teóricos para un nivel de significación de un 95 % son $F(95; 14; 14) = 2,44$ y $t(95, 28) = 170$

TABLA Nº.2 RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO HABITUAL CON DMG EN MEDIO AMONICAL

Muestra No.1	Muestra No.2	Muestra No.4
% Ni	% Ni	% Ni
0,66	1,19	1,63
0,67	1,19	1,63
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,68	1,20	1,65
0,68	1,20	1,65
0,68	1,20	1,65
\bar{x} 0,671	1,199	1,643

TABLA Nº.3 RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO PROPUESTO CON EDTA EN MEDIO DE NaOH

Muestra No.1	Muestra No.2	Muestra No.4
% Ni	% Ni	% Ni
0,67	1,19	1,64
0,67	1,19	1,64
0,67	1,19	1,64
0,67	1,19	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,64
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,67	1,20	1,65
0,68	1,20	1,65
0,68	1,21	1,65
0,68	1,21	1,65
\bar{x} 0,672	1,199	1,645

TABLA Nº.4 RESULTADOS DE LOS ESTADIGRAFOS DE COMPARACION

Muestra	F	t
1	1,56	0,59
2	1,43	0,00
4	1,96	0,89

Como puede observarse en las tablas anteriores, no existen diferencias significativas ya que los estadígrafos calculados son menores a los teóricos.

Seguidamente se calcularán la repetibilidad y los coeficientes de variación de los resultados obtenidos para su comparación.

TABLA Nº.5 ESTADIGRAFOS EVALUATIVOS

Parámetros	Muestra No.1		Muestra No.2		Muestra No.4	
	Método	Método	Método	Método	Método	Método
\bar{X}	0,671	0,672	1,199	1,199	1,643	1,645
S^2	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$
S	0,005	0,004	0,004	0,005	0,007	0,005
Rt	0,015	0,012	0,010	0,016	0,020	0,015
V	0,75	0,62	0,29	0,46	0,44	0,31

Según puede observarse el coeficiente de variación es menor que 1 en todas las muestras por ambos métodos, las repetibilidades no difieren significativamente y por lo tanto no tienen que ser variados los parámetros del control de calidad utilizados habitualmente.

Estudio de la influencia de la variación de los reactivos y la estabilidad del color. Con vista a evaluar la bondad del método propuesto, como método de rutina se efectuó la variación de ± 1 mL de las soluciones, y se estudió la estabilidad del color por medio de la absorbancia.

TABLA Nº.6 VARIACION DE LAS ADICIONES

Métodos	Tartrato de Sodio y Potasio	Iodo	DMG/NaOH	EDTA
Normal	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
A	11 ml	10 ml	10 ml	10 ml
B	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
C	10 ml	9 ml	10 ml	10 ml
D	10 ml	11 ml	10 ml	10 ml
E	10 ml	10 ml	9 ml	10 ml
F	10 ml	10 ml	11 ml	10 ml
G	9 ml	9 ml	9 ml	9 ml
H	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml

TABLA Nº.7 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA MUESTRA No. 1

Variante	10'	30'	60'	15h	24h	48h	72h
Normal	0,323	0,323	0,323	0,322	0,322	0,323	0,322
A	0,322	0,322	0,323	0,322	0,322	0,322	0,320
B	0,323	0,322	0,322	0,322	0,322	0,322	0,321
C	0,323	0,323	0,323	0,322	0,322	0,322	0,321
D	0,322	0,323	0,323	0,321	0,322	0,321	0,320
E	0,323	0,323	0,323	0,322	0,322	0,323	0,321
F	0,322	0,322	0,323	0,322	0,322	0,321	0,321
G	0,322	0,323	0,323	0,322	0,322	0,321	0,321
H	0,323	0,323	0,322	0,322	0,322	0,322	0,321

TABLA Nº.8 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA MUESTRA No. 2

Variante	10'	30'	60'	15h	24h	48h	72h
Normal	0,597	0,598	0,598	0,598	0,596	0,599	0,599
A	0,599	0,599	0,599	0,603	0,603	0,604	0,607
B	0,601	0,600	0,601	0,601	0,599	0,599	0,602
C	0,598	0,598	0,600	0,599	0,598	0,598	0,601
D	0,601	0,601	0,601	0,600	0,600	0,601	0,603
E	0,600	0,601	0,601	0,601	0,599	0,600	0,602
F	0,601	0,601	0,601	0,601	0,599	0,601	0,602
G	0,602	0,602	0,602	0,603	0,602	0,603	0,605
H	0,601	0,601	0,602	0,601	0,600	0,600	0,602

TABLA Nº.9 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA MUESTRA NO. 4

Variante Tiempo	10'	30'	60'	15h	14h	48h	72h
Normal	0,789	0,790	0,792	0,792	0,792	0,792	0,803
A	0,791	0,791	0,792	0,795	0,792	0,793	0,799
B	0,788	0,788	0,789	0,790	0,787	0,788	0,793
C	0,789	0,790	0,791	0,792	0,789	0,790	0,795
D	0,790	0,791	0,792	0,792	0,788	0,789	0,795
E	0,789	0,790	0,791	0,793	0,789	0,791	0,795
F	0,791	0,791	0,792	0,793	0,790	0,791	0,796
G	0,789	0,790	0,790	0,794	0,790	0,792	0,799
H	0,789	0,790	0,791	0,793	0,789	0,790	0,796

Como puede observarse, la absorbancia no presenta alteración significativa por la variación del volumen de los reactivos en ± 1 ml y se aprecia que el color es estable por más de 48 h, lo cual lo hace adecuado como método de rutina.

Estudio de complejantes alterna-

tivas de metales pesados.

Para realizar estos estudios se utilizó tartrato de sodio y tartrato de potasio en las cuatro muestras seleccionadas, se analizaron los estadígrafos de la curva mínima cuadrática, además se evaluó la absorbancia obtenida.

TABLA Nº.10 RESULTADOS DE LOS COMPLEJANTES ALTERNATIVOS

Muestra	Tna y K	Tna	TK
Standard A	0,323	0,324	0,324
Standard C	0,582	0,582	0,583
Standard E	0,628	0,629	0,630
Standard H	0,800	0,805	0,803
r	0,999	0,999	0,999
b	0,015	0,020	0,016
m	2,041	2,026	2,033

Para determinar si estos complejantes afectan la estabilidad, las muestras fueron leídas 48 h después, encontrándose que no existía variación en la absorbancia.

Se realizaron, además, pruebas empleando citrato de sodio y de potasio, pero en estos casos se ha presentado la precipitación del hierro y la decoloración de la solución. Se han efectuado diferentes variaciones, sin que hasta ahora se hayan podido ajustar las condiciones para el empleo de este complejo, pero se continúa su estudio actualmente para alcanzar este objetivo.

CONCLUSIONES

1. No existen diferencias significativas en cuanto a precisión y exactitud entre el método habitual y el propuesto.
2. Los estadígrafos Rt y V de los dos métodos son comparables y no alteran los parámetros del control de calidad.
3. El método propuesto es más ventajoso que el actual por ser el color más estable (48 horas) y por tanto permite mayor productividad.

4. El método puede ser aplicado al análisis de rutina ya que variaciones de ± 1 mL en las cantidades de los reactivos utilizados no afectan la calidad de los resultados.

5. Puede ser utilizado al tartrato de potasio como complejantes alternativos sin que se afecte la sensibilidad y la estabilidad.

6. El método propuesto es más sensible que el actual, lo cual lo hace más ventajoso en la determinación de contenidos bajos de níquel.

REFERENCIAS

1. HERNANDEZ, S y colaboradores.: METALURGIA EXTRACTIVA DE LOS MINERALES OXIDADOS DE NIQUEL. La Habana; Instituto Cubano del Libro, 1972.
2. BURRIEL, F y colaboradores.: QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA. La Habana; Instituto del Libro, 1968.
3. ALEXEIEV, V.N.: ANALISIS CUANTITATIVO Moscú; Editorial MIR, 1976.
4. SNELL, F.D. And Snell, C.T.: COLORIMETRIC METHODS OF ANALYSIS. New York, D. Van Nostrand Co., INC, 1959.
5. SANDEL, E.B.: COLORIMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF METALS. New York, Interscience Publishers, INC, 1959.
6. Norma Sectorial; NS 01-13-01, 1974; "DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE NIQUEL EN MINERALES LATERITICOS. METODO DEL IODO - DIMETILGLOXIMA".