



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

ESTRATEGIA DE ACONDICIONAMIENTO DE MUESTRAS MINERALES DE MATRIZ
COMPLEJA (MINA DE SONORA) PARA EL ANÁLISIS DE Au, Ag Y Te MEDIANTE
TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Tesis que para obtener el Grado de
Maestra en Metalurgia y Ciencia de los Materiales
presenta:

I. Q. MA. REMEDIOS CISNEROS MAGAÑA

Directora de Tesis: DRA. DIANA FABIOLA CHOLICO GONZÁLEZ
Co-directora de Tesis: DRA. FABIOLA CONSTANZA NAVA ALONSO

Morelia, Mich. Mayo de 2019

ESTRATEGIA DE ACONDICIONAMIENTO DE
MUESTRAS MINERALES DE MATRIZ COMPLEJA
(MINA DE SONORA) PARA EL ANÁLISIS DE Au, Ag Y
Te MEDIANTE TÉCNICAS INSTRUMENTALES



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIMM-ST-060-2019.

Morelia, Mich., Mayo 02 del 2019.

I.Q. MA. REMEDIOS CISNEROS MAGAÑA
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestro en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada ***“ESTRATEGIA DE ACONDICIONAMIENTO DE MUESTRAS MINERALES DE MATRIZ COMPLEJA (MINA DE SONORA) PARA EL ANALISIS DE Au, Ag Y Te MEDIANTE TECNICAS INSTRUMENTALES”***, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

| | | |
|-----------|------------------------------------|-----------------|
| 1501007-7 | DRA. DIANA CHOLICO GONZALEZ | (Presidente) |
| EXT19081 | DRA. FABIOLA CONSTANZA NAVA ALONSO | (Co-presidente) |
| 8103424-5 | DR. JOSE EGBERTO BEDOLLA BECERRIL | (Vocal) |
| 9900237-0 | DR. RAMIRO ESCUDERO GARCIA | (Vocal) |
| 8600380-1 | DR. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ | (Vocal) |
| 1501007-3 | DRA. NOEMI ORTIZ LARA | (Suplente) |

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

U. M. S. N. H.

Atentamente



Dr. Alberto Ruiz Marín
Director

Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

ARM/cea

Agradecimientos y dedicatoria

Agradecimiento

A la administración del IIMM por haberme permitido alternar mi trabajo con la preparación profesional continua que requiere el puesto que desempeño en esta institución. Así como su apoyo económico para la realización de este trabajo de investigación.

Agradecimientos especiales

A mi Directora y Subdirectora de tesis Dra. Diana Fabiola Cholico González y Dra. Fabiola Constanza Nava Alonso, por su invaluable apoyo en todo momento en la realización de este trabajo de investigación.

A los Profesores integrantes de mi mesa sinodal: Dr. José Egberto Bedolla Becerril, Dr. Ramiro Escudero García, Dr. Juan Serrato Rodríguez y Dra. Noemí Ortiz Lara. Por las observaciones realizadas para mejorar y enriquecer los resultados del presente trabajo de investigación.

A cada uno de mis profesores en las materias que curse por brindarme su tiempo y compartirme sus conocimientos: Dr. Jorge A. Verduzco, Dr. José Reyes Gasga, Dr. Mikhail Ostooumov Fink, Dr. Ariosto Medina Flores, Dr. Pedro Corona Chávez, Dr. Víctor Hugo López Morelos, Dra. Diana Fabiola Cholico Gonzáles, Dr. Juan Zarate Medina, Dr. Gonzálo Viramostes y Dra. Ruth Alfaro.

A mis compañeros técnicos: Victoria Luque Valdivia, Tarsicio Alfaro y Jesús. Por su apoyo en los ensayos requeridos.

A mis compañeros de clases y de los posgrados que se imparten en el IIMM e INICT, por su ayuda y apoyo en cada una de las clases en las que tuve el honor de compartir con ellos y en los servicios que me solicitan ya que con cada uno de ellos estoy en un constante desarrollo y aprendizaje.

A todos GRACIAS.

Ma. Remedios Cisneros Magaña.

Dedicatoria

A dios por permitirme viajar a través del universo en este maravilloso planeta.

† A la memoria de mis padres a quienes debo lo que soy.

A mi esposo por su amor, paciencia y apoyo que siempre me ha brindado

A mis hijos, fuente de inspiración.

A mis hermanos y sobrinos por su gran afecto y apoyo.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|------|
| ÍNDICE GENERAL | i |
| ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS | iv |
| ABREVIATURAS | vii |
| RESUMEN | viii |
| ABSTRACT | ix |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Justificación | 2 |
| 1.2 Objetivos..... | 2 |
| <i>1.2.1 Objetivo general</i> | 2 |
| <i>1.2.2 Objetivos específicos</i> | 2 |
| 1.3 Hipótesis | 3 |
| 1.4 Metas científicas | 3 |
| CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 Minerales de oro, plata y telurio | 4 |
| 2.2 Panorama de la industria minera en México | 7 |
| 2.3 Tratamiento de muestras minerales | 12 |
| 2.4 Cuantificación elemental en muestras minerales..... | 18 |
| <i>2.4.1 Espectroscopía de absorción atómica de flama (EAA-F)</i> | 19 |
| <i>2.4.2 Espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros (EAA-GH)</i> | 22 |
| <i>2.4.3 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas (MS-AES)</i> | 23 |
| <i>2.4.4 Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)</i> | 24 |
| <i>2.4.5 Selección de una técnica de cuantificación</i> | 26 |
| <i>2.4.6 Ley de Lambert-Beer</i> | 27 |
| 2.5 Interferencias durante la cuantificación..... | 29 |
| <i>2.5.1 Interferencias físicas</i> | 30 |
| <i>2.5.2 Interferencia de fondo</i> | 30 |
| <i>2.5.3 Interferencias espectrales</i> | 31 |
| <i>2.5.4 Interferencias de ionización</i> | 31 |
| <i>2.5.5 Interferencias químicas</i> | 32 |
| CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL | 37 |
| 3.1 Materiales y reactivos | 38 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.2 | Recepción de muestras | 38 |
| 3.3 | Caracterización de las muestras..... | 39 |
| | 3.3.1 Difracción de Rayos X | 39 |
| | 3.3.2 Espectroscopía de fluorescencia de Rayos X | 39 |
| | 3.3.3 Distribución de tamaño de partícula | 40 |
| 3.4 | Tratamiento de las muestras | 40 |
| | 3.4.1 Digestión abierta | 40 |
| | 3.4.1.1 Digestión con agua regia | 40 |
| | 3.4.1.2 Digestión con agua regia y ácido fluorhídrico | 41 |
| | 3.4.2 Digestión ácida asistida por microondas | 41 |
| 3.5 | Análisis químico cuantitativo | 44 |
| | 3.5.1 Espectroscopía de absorción atómica (EAA-F) | 44 |
| | 3.5.2 Espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros (EAA-GH) | 46 |
| | 3.5.3 Espectroscopía de emisión atómica con plasma de microondas (MS-EAS) | 47 |
| | 3.5.4 Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) | 48 |
| | 3.5.5 Cálculo de la concentración de los elementos en las muestras | 48 |
| | 3.5.6 Termodinámica de la digestión de Au, Ag y Te | 49 |
| 3.6 | Evaluación de interferencias..... | 49 |
| | CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 50 |
| 4.1 | Caracterización de las muestras..... | 50 |
| 4.2 | Tratamiento de muestras por digestión y cuantificación de Au y Ag | 54 |
| 4.3 | Tratamiento de muestras por digestión y cuantificación de Te | 63 |
| | 4.3.1 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas MP-EAS | 64 |
| | 4.3.2 Espectroscopía de emisión atómica con generador de hidruros EAA-GH | 65 |
| | 4.3.3 Espectroscopía de ultravioleta visible UV-Vis | 66 |
| | 4.3.4 Espectroscopía de absorción atómica con flama EAA-F | 68 |
| 4.4 | Estudio de interferencias | 73 |
| | 4.4.1 Interferencias espectrales | 73 |
| | 4.4.2 Interferencias químicas | 74 |
| | 4.4.3 Adición de estándar | 76 |
| | 4.4.4 Uso de supresores | 80 |
| | CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES | 82 |

| | |
|---|----|
| RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO | 85 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 86 |
| ANEXO 1 | 90 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----------|
| Tabla 2.1 Propiedades físicas de algunos minerales de Au, Ag y Te | 6 |
| Tabla 2.2 Principales especies de minerales de telurio en Sonora (México) | 11 |
| Tabla 2.3 Algunos criterios a considerar en la selección de las técnicas instrumentales | 27 |
| Tabla 2.4 Concentración de Au y Fe en las muestras analizadas HG y LG | 35 |
| Tabla 3.1 Combinación de reactivos propuestos para la digestión asistida por horno de microondas | 42 |
| Tabla 3.2 Método de digestión de muestras minerales en el horno de digestión de microondas | 42 |
| Tabla 3.3 Método para la complejación de fluoruros. | 43 |
| Tabla 3.4 Condiciones de presión y flujo del aire y acetileno empleados para EAA-F | 45 |
| Tabla 3.5 Condiciones recomendadas para la cuantificación elemental | 45 |
| Tabla 3.6 Condiciones de trabajo para EAA – GH | 46 |
| Tabla 4.1 Resultados del análisis químico mediante espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X | 52 |
| Tabla 4.2 Tamaño de partícula d_{80} , μm de las muestras minerales | 54 |
| Tabla 4.3 Cuantificación de Ag y Au en muestras digeridas con $\text{HNO}_3 + 2 \text{ mL HF}$ | 60 |
| Tabla 4.4 Concentración de Te en la muestra 1 cuantificada por MP-EAS | 61 |
| Tabla 4.5 Concentraciones de Te (IV) en las muestras digeridas con AR+2mL HF, cuantificado mediante espectrometría de UV-Vis | 62 |
| Tabla 4.6 Datos termodinámicos para la reacción de digestión de Au y Ag obtenidos por FactSage ® 7.1 | 62 |
| Tabla 4.7 Resultados de productos de reacción para la digestión de Si obtenidos por FactSage ® 7.1 | 63 |
| Tabla 4.8 Concentración de Te en la muestra 1 cuantificada por MP-EAS | 64 |
| Tabla 4.9 Concentraciones de Te (IV) en las muestras digeridas con AR+2mL HF, cuantificado mediante espectrometría de UV-Vis | 68 |

| | |
|--|-----------|
| Tabla 4.10 Relación molar de Te/Au en las muestras minerales digeridas con AR+2mL HF asistida con horno de microondas | 71 |
| Tabla 4.11 Resultados de productos de reacción para la digestión de Te obtenidos por FactSage ® 7.1 | 72 |
| Tabla 4.12 Longitudes de onda y ancho de rendija de los elementos mayoritarios presentes en las muestras | 73 |
| Tabla 4.13 Ecuaciones de las curvas de calibración de Au mostradas en la Figura 4.14 | 78 |
| Tabla 4.14 Ecuaciones de las curvas de calibración de Au mostradas en la Figura 4.15 | 80 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 2.1 Esquema de la formación de yacimientos hidrotermales | 5 |
| Figura 2.2 Composición de Telururos de Au y Ag | 6 |
| Figura 2.3 Producción de la minería Mexicana (Miles de millones de pesos) | 8 |
| Figura 2.4 Contribución porcentual de los principales productos de la minería Mexicana 2018 (Miles de millones de pesos) | 9 |
| Figura 2.5 Producción Minera por Estado | 10 |
| Figura 2.6 Yacimientos de interés de Te en el estado de Sonora | 11 |
| Figura 2.7 Porcentaje de recuperación del material certificado (SN26) con respecto a la relación de ácidos HCl y HNO ₃ | 14 |
| Figura 2.8 Diagrama Eh-pH para el sistema Au-Te-H ₂ O a 25°C. | 18 |
| Figura 2.9 Sistema simplificado de EAA-F | 19 |
| Figura 2.10 Sistema de introducción de la muestra | 20 |
| Figura 2.11 Etapas del proceso de atomización de la muestra | 21 |
| Figura 2.12 Sistema del generador de hidruros | 23 |
| Figura 2.13 Guía de microondas creando campos electromagnéticos concentrados alrededor de la antorcha | 23 |
| Figura 2.14 Diagrama esquemático de un espectrómetro de emisión atómica de plasma de microonda | 24 |
| Figura 2.15 Diagrama de un espectrómetro de UV-Vis | 26 |
| Figura 2.16 Diagrama de la atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente | 27 |
| Figura 2.17 Curva de calibración para un analito | 29 |
| Figura 2.18 Curva de calibración con adición de estándar | 34 |
| Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental | 37 |
| Figura 4.1 Difractogramas de Rayos X de las cuatro muestras de mineral | 50 |
| Figura 4.2 Distribución tamaño de partícula de las muestras minerales | 53 |
| Figura 4.3 Porcentaje volumen acumulado del tamaño de partícula | 53 |
| Figura 4.4 a) AR + calentamiento, b) Digestión abierta con AR+ HF | 55 |
| Figura 4.5 Cuantificación de Au con digestión abierta con AR y AR+ 2 mL HF | 56 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 4.6 Digestión asistida mediante horno de microondas: a) AR, b) AR + 1 mL HF, c) AR + 1.5 mL HF, d) AR + 2 mL HF y e) serie de muestras con digestión completa | 57 |
| Figura 4.7 Cuantificación de Au con digestión asistida mediante horno de microondas con (AR) y (AR + HF en varias cantidades) | 58 |
| Figura 4.8 Cinética de estabilidad de la muestra 3 después de la digestión para la cuantificación de Au | 59 |
| Figura 4.9 a) Espectros de UV-Vis de solución blanco (0 mg/L), estándares de Te (0.6 y 1 mg/L) y muestras. b) Curva de calibración de Te a 288 nm. | 67 |
| Figura 4.10 Cuantificación de Te con digestión abierta usando AR y AR+ 2 mL HF | 69 |
| Figura 4.11 Cuantificación de Te con diversos reactivos y medios | 70 |
| Figura 4.12 Concentración de Au en soluciones combinadas con (Cu, Fe y Si) | 75 |
| Figura 4.13 Concentraciones de Te en soluciones combinadas con (Au, Si, Ca y Na) | 76 |
| Figura 4.14 Cuantificación de Au por el método de adición de estándar | 78 |
| Figura 4.15 Cuantificación de Te por el método de adición de estándar | 79 |
| Figura 4.16 Cuantificación de Te sin supresor, con tiourea y L-Cisteína como supresores | 80 |

ABREVIATURAS

| | |
|--------------------------------|---|
| AR | Agua regia |
| BF ₃ | Trifluoruro de boro |
| DIBK | Di-isobutil cetona |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| EAA-F | Espectroscopía de absorción atómica con flama |
| EAA-GH | Espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros |
| Eh-pH | Diagrama de Pourbaix o de potencial-pH |
| FRX | Fluorescencia de Rayos X |
| GF-AAS | Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito |
| H ₃ BO ₃ | Ácido bórico |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| HF | Ácido fluorhídrico |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| ICP-MS | Espectroscopía de masas por plasma acoplado inductivamente |
| IUPAC | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada |
| MIBK | Metil-isobutil cetona |
| MP-EAS | Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas |
| MRC | Material de referencia certificado |
| ND | No detectado |
| PFA | Perfluoroalcóxido |
| PTFE | Politetrafluoroetileno |
| SGM | Servicio Geológico Mexicano |
| UV-Vis | Espectroscopía de ultravioleta visible |

RESUMEN

La industria de la minería tiene una contribución económica muy importante en el país, por lo que la determinación de elementos tales como oro, plata y con ellos asociado el telurio en muestras de matriz compleja, es a menudo una tarea difícil para el analista por la complicación que suelen presentar este tipo de muestras. En este trabajo se estudiaron muestras del estado de Sonora para proponer una estrategia de digestión y análisis de Au, Ag y Te de manera precisa a partir de minerales de matriz compleja. Las muestras fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y granulometría. Posteriormente fueron procesadas por digestión ácida abierta así como asistida por microondas. Para el análisis químico de Au, Ag y Te, se utilizó espectroscopía de absorción atómica con flama (EAA-F), mientras que para este último fueron empleadas además técnicas como espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas (MS-EAS), espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros (AA-GH) y espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis). Los resultados de la caracterización mostraron la presencia de albita, cuarzo, chamosita y moscovita sin lograr identificar especies asociadas a Au, Ag y Te. El tamaño de partícula de las muestras mostró ser adecuado ($< 50 \mu\text{m}$) para obtener la digestión completa por horno de microondas. Una combinación de agua regia (HCl y HNO₃ en una relación 3:1) y 2 mL de HF, permitió la destrucción completa de la matriz de silicatos y la disgregación de los elementos. El resultado de cuantificación mostró que las muestras minerales contienen Au, 103 g/t; Te, 176.6 g/t mientras que la Ag no fue detectada. La evaluación de interferencias en la cuantificación de Au y Te, se realizó a partir de mezclas sintéticas donde se evidenció que la presencia de elementos como Si, Ca y Na ofrecen una interferencia química. Para descartar el efecto de matriz en la medición de Au y Te, se realizó la cuantificación por el método de adición de estándar. Para evaluar las interferencias químicas que se presentaron durante la medición de Te, se recurrió al uso de supresores como tiourea y L-Cisteína. **PALABRAS CLAVES:** Técnicas, interferencias, espectrales, químicas y cuantificación.

ABSTRACT

The mining industry, mainly the precious metal production, is fundamental in the Mexican economy. The chemical determination of elements such as gold and silver and associated tellurium in complex matrix samples, is a difficult task for the analyst because of the complication of this type of samples. In this work, samples from the state of Sonora were studied to propose a digestion strategy and analysis of Au and Te in a precise method from complex minerals. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF), and for elemental determination, the samples were submitted to microwave acid digestion. For gold and silver determination, atomic absorption spectroscopy with flame (AAS-F) was used, while for tellurium, the instrumental techniques were microwave plasma coupled with emission atomic emission spectroscopy (MP-AES), atomic absorption spectroscopy with hydride generation (AAS-HG), visible ultraviolet spectroscopy (UV-Vis) and flame atomic absorption spectroscopy (AAS-F). The results of the characterization showed the presence of quartz and other silicates. The particle size of the samples showed to be adequate (<50 μm) to obtain complete digestion by microwave oven a combination of regia water (HCl and HNO_3 in a 3:1 ratio) and 2 mL of HF. The results of the chemical analysis showed that the mineral contain 103 g/t Au and 176.6 g/t Te; silver was not detected. The evaluation of interferences in the quantification of Au and Te, was done from synthetic mixtures. It was evidenced that the presence of elements such as Si, Ca, and Na offer a chemical interference. The standard addition method for determination of Au and Te, was used to discard the matrix interference. Additionally, due to the chemical interferences, the tellurium analysis using masking agents (thiourea and L-cysteine) were applied.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo al Servicio Geológico Mexicano (SGM), la industria de la minería y su cadena productiva tienen una contribución económica importante para el país, el cual se encuentra dentro de los doce principales productores a nivel mundial de diecisiete minerales, siendo líder mundial en la producción de plata y ocupando el séptimo lugar en oro[1].

A nivel de entidades federativas, Sonora ocupa el primer lugar de la producción nacional minera, seguido por Zacatecas, Chihuahua y Coahuila aportando en conjunto el 67.7% del valor total de dicha producción. Sonora es considerado un estado minero de gran importancia debido a que cuenta con los principales yacimientos de Cu, Au y Mo del país. Además, desde hace décadas se han identificado más de treinta especies de telurio entre las cuales destacan los telururos de metales preciosos. Por la asociación natural de Te con elementos como Au y Ag estas especies son de gran relevancia por el amplio espectro de aplicaciones de estos elementos[2].

La determinación de metales preciosos y el Te en este tipo de muestras es a menudo una tarea difícil para el analista, debido a que la asociación de Te en las muestras de minerales afecta considerablemente la reactividad de las mismas [3]. Por ello, un método de digestión ácida convencional (HCl/HNO₃) resulta ineficiente al disolver solo una fracción de la muestra, repercutiendo en la cuantificación. Además, la matriz compleja de la muestra ofrece un gran número de interferencias que hace difícil su cuantificación.

Actualmente las técnicas instrumentales de medición tales como EAA-F, MS-EAS, EAA-GH, UV-Vis son utilizadas en la cuantificación elemental, ya que ofrecen rapidez en la medición aun cuando se trate de pequeñas cantidades incluso a nivel de trazas. Sin embargo, su aplicación para la cuantificación elemental en muestras de minerales se ve limitada por el procesamiento de la muestra, siendo ésta una etapa crucial para la obtención de un resultado confiable. Además de técnicas instrumentales, se han empleado otros métodos de procesamiento de muestra para evitar las interferencias en el análisis cuantitativo. Entre ellos, destacan los métodos de adición de estándar, supresores, extracción y pre-concentración que son de mucha utilidad para resolver estos problemas de interferencia y hacer más sensible y precisa la determinación [4].

Por ello, este trabajo se enfoca en el tratamiento de muestras minerales de matriz compleja (del estado de Sonora), la cuantificación de Au, Ag y Te mediante técnicas instrumentales, así como el tratamiento de las interferencias para realizar de forma más precisa la cuantificación de los elementos de interés.

1.1 Justificación

En México, se han reportado especies de Au y Ag asociadas al Te; dichos minerales presentan matrices complejas comportándose en algunos casos como materiales refractarios, requiriendo de procesos especiales en el acondicionamiento de las muestras para su análisis químico cuantitativo por medio de técnicas instrumentales. Dada la importancia de estos elementos, es necesario proponer diferentes técnicas de tratamiento de muestras que sean adecuadas para su análisis y cuantificación.

Se ha identificado que la preparación de la muestra es uno de los pasos más críticos en el proceso analítico. A menudo representa al menos el 90 % del tiempo requerido para el análisis. Por lo que, en conjunto con la cuantificación se asegura la calidad y la certidumbre del resultado en el análisis químico siendo de interés para este trabajo el Au, Te y Ag.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Desarrollar e implementar una metodología para el tratamiento químico de muestras minerales con matrices complejas, en sus etapas de digestión y tratamiento de interferencias para la cuantificación de Au, Ag y Te mediante técnicas instrumentales.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar las muestras minerales de matriz compleja por difracción de Rayos X (DRX), fluorescencia de Rayos X (FRX) y granulometría.

- b) Proponer un esquema de preparación de las muestras de mineral en base a sus características físicas y químicas para lograr su digestión completa.
- c) Analizar el efecto de las condiciones de digestión ácida en la cuantificación de Au, Ag y Te en las muestras de minerales por técnicas instrumentales.
- d) Evaluar las interferencias espectrales, de matriz y químicas presentes en las muestras minerales que afecten la cuantificación de Au, Ag y Te.

1.3 Hipótesis

Las muestras de mineral de matriz compleja tienen una alta probabilidad de presentar inconvenientes en su acondicionamiento además de mostrar interferencias químicas durante su análisis.

Para resolver este problema, una combinación de AR y HF permitirá abordar el problema de acondicionamiento, mientras que el método de adición de estándar y uso de supresores ofrecerá un control de las interferencias químicas.

1.4 Metas científicas

Lograr que la digestión de las muestras minerales sea completa (100%) con el uso de AR y HF en una sola etapa.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se abordan los aspectos generales de los minerales de Au, Ag y Te y su importancia en México. Posteriormente se presenta y discute la literatura reportada sobre el tratamiento de muestras mineralógicas. Finalmente se abordan las técnicas espectroscópicas para la medición y las interferencias que se presentan durante el análisis de Au, Ag y Te.

2.1 Minerales de oro, plata y telurio

La principal fuente de Au son los llamados filones hidrotermales de cuarzo y Au, donde, junto con la pirita y otros sulfuros en los cuales el Au fue depositado por soluciones minerales ascendentes que los contenían [5]. En la Figura 2.1 se presenta un esquema de formación de estos filones.

En la superficie terrestre y cerca de ella, los sulfuros que contienen Au normalmente están oxidados, dejándolo libre y haciendo así su extracción más fácil. Los filones que contienen Au, sometidos a la acción del tiempo y meteorizados liberan el Au, que queda en el manto del suelo o es arrastrado a arroyos vecinos. En el suelo se produce una concentración residual mientras que en los arroyos se originan los placeres[5].

Las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se han formado los filones hidrotermales pueden haber sido muy diferentes y hacen que los filones difieran química y estructuralmente. De ahí que se subdividan en tres clases [5]:

- Filones *epitermales* (con condiciones de temperaturas y presiones bajas)
- Filones *mesotermiales* (con condiciones de temperaturas y presiones intermedias)
- Filones *hipotermiales* (con condiciones de temperaturas y presiones elevadas)

| TIPO DE YACIMIENTO | DEPOSITOS | FILON IDEAL | EMPLAZAMIENTO | MENAS | GANGAS | ALTERACIONES | | |
|--------------------------|---|---------------|---------------|---|--|--|---|-------------|
| 500°C ↑ ENTERMAL | Sulfuros de Antimonio y Mercurio | 1. ESTERIL | | Poibosita Stephanita Pearceita Pirarsenita Proustita | Sulfoantimonuros y Sulfoarsenuros de Plata | Cuarzo Calcadonia Aulularia Adularia Silice Pirita | Clorita Sericita Alunita Zcaolita Arcillas Adularia Silice Pirita | |
| | | 2. MERCURIO | | Pezita Silvanita Krennerita Calaverita Hessita | Teleruros de Oro y Plata | | | |
| 200°C ↑ MESOTERMAL | Metales Nativos y Telureos. | 3. ANTIMONIO | | Estibina... Sb ₂ S ₃ Acanita... As ₂ S ₃ Cinabrio y Hg... HgS | Cuarzo Sericita Pirita Carbonatos | La Propilitización es el proceso dominante. | | |
| | | 4. ORO-PLATA | | 5. ESTERIL | | | | |
| 300°C ↑ HIPOTERMAL | Sulfosales de Cobre, Plomo y Plata | 6. PLATA | | Calcopirita... CuFeS ₂ Enargita... Cu ₃ As ₃ S ₄ Bornita... Cu ₅ FeS ₄ Tetraedrita... (Cu, Fe, Zn, Ag) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ Tennantita... (Cu, Fe, Zn, Ag) ₁₂ As ₄ S ₁₃ Esfalerita... ZnS Galena... PbS Calcosita... Cu ₂ S | Cobre Plomo Zinc Molibdeno Plata Oro | La Sericitización es el proceso dominante. | | |
| | | 7. PLOMO | | 8. ZINC | | | | |
| 500°C ↑ HIPOTERMAL | Sulfuros de Zinc, Plomo, Plata y Cobre-Níquel | 9. COBRE | | | Oro, Wolframita... (Fe, Mn) WO ₄ Scheelita... CaWO ₄ Pirrotita... Fe ₁₋₅ S Pentlandita... (Fe, Ni) ₉ S Pirita... FeS ₂ Arsenopirita... FeAs ₉ Löllingita... FeAs ₂ Calcopirita... CuFeS ₂ Esfalerita... ZnS Galena... PbS Estannina... Cu ₂ FeSn ₄ Casterita... SnO ₂ Stimulita... Bi ₂ S ₃ Uraninita... UO ₂ Arsenuros de Co y Ni | Turmalina negra Flogopita Muscovita Biotita Zinnwaldita Topacio Anatita Silimanita Hedenbergeta Hornblenda Tremolita Actinolita Cummingtonita Espinela, Cromita Feldspatos | Los mismos minerales de Gangas. * Presentes en la zona mesotermal. Δ No aparecen en las otras zonas superiores. | |
| | | 10. COBRE | | | | | | 11. ORO |
| | | 12. ARSENICO | | | | | | 13. BISMUTO |
| | | 14. WOLFRAMIO | | | | | | 15. ESTANO |
| 16. ESTERIL | | | | | | | | |

Figura 2.1. Esquema de la formación de yacimientos hidrotermales[5]

Por otra parte, el Te es un elemento químico de tipo metaloide y escaso en la naturaleza. Su concentración promedio es de 0.002 mg/L; similar en abundancia al platino y más escaso que el selenio. Se combina formando una extensa variedad de minerales, de los cuales se han descrito formalmente más de 160 especies. En los yacimientos, las menas de Te se pueden oxidar en las partes superiores de los depósitos[2,6].

El Te al unirse con: Au, Ag, Cu, Ni, Bi, Sb, Pb y As asociados con otros elementos forma una gran variedad de minerales tales como: calaverita, AuTe₂; hessita, Ag₂Te; silvanita, (AgAu)₂Te₄; petzita, Ag₃AuTe; altaita, PbTe; nagyágita, Pb₅Au(Sb,Bi)Te₂S₆; goldfieldita, Cu₁₂(Te,Sb,As)₄S₁₃; melonita, NiTe₂; teluribismutita, Bi₂Te₃; entre otros. Estos minerales regularmente se encuentran como macro y micro inclusiones en otros minerales como[5]: sulfuros (pirita (FeS₂), esfalerita (ZnS)); sulfosales (enargita, (Cu₃As₃S₄), calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄)); silicatos (cuarzo, (SiO₂)); carbonatos (calcita, (CaCO₃); dolomita (CaMg(CO₃)₂)) y sulfatos (barita (BaSO₄)) [5,6]. En la Tabla 2.1 se muestran algunas de las propiedades físicas como son color, gravedad específica y dureza de algunos minerales que contienen Au, Ag y Te.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de algunos minerales de Au, Ag y Te[7]

| Mineral | Fórmula | Color | Gravedad específica | Dureza escala de Mohs |
|------------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Calaverita | AuTe_2 | Blanco plateado a amarillo latón | 9.10 – 9.30 | 2.5 – 3.0 |
| Silvanita | $(\text{AgAu})\text{Te}_2$ | Gris acero a gris plateado | 8.20 | 1.5 – 2.0 |
| Petzita | Ag_3AuTe_2 | Gris acero brillante al negro hierro | 8.53 | 2.5 |
| Hessita | Ag_2Te | Gris plomo y gris acero | 7.2 – 7.9 | 1.5 - 2 |
| Stutzita | Ag_5Te_3 | Gris y bronce oscuro | 8 | 3.5 |
| Empressita | AgTe | Bronce y bronce claro | 7.5 - 7.6 | 3.5 |

En la Figura 2.2 se presenta un diagrama ternario con la composición química de algunos minerales de telururos de Au y Ag, en donde se observan minerales de composición binaria y ternaria[8].

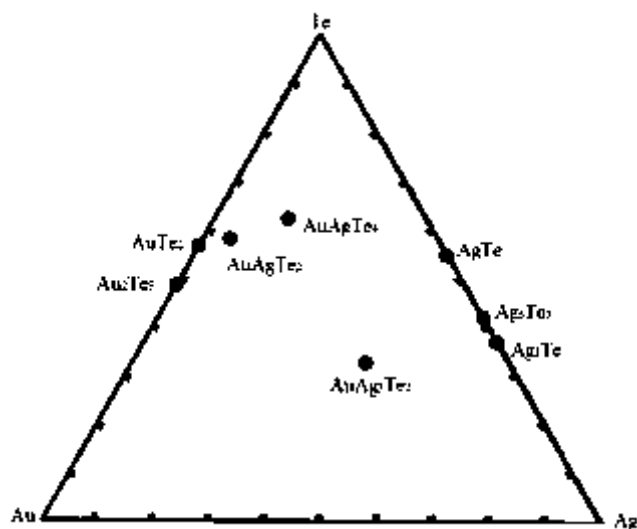


Figura 2.2 Composición de telururos de Au y Ag[8]

A los minerales como calaverita, hessita y silvanita entre otros, además de su relevancia por su contenido de metales preciosos, se les ha dado mayor importancia, debido a las implicaciones que conlleva la obtención del Te.

La disponibilidad del Te está determinada por la producción de los metales a los que frecuentemente está asociado.

Al igual que otros elementos menores, la mayoría del Te que se comercializa se recupera a partir de productos intermedios. Entre ellos se tiene el procesamiento de minerales no férricos, de donde se obtiene Te a partir de los lodos de la refinación del cobre en las plantas de fundición [9].

El uso predominante del Te (aproximadamente el 50% de la producción) es en aleaciones de hierro y acero para mejorar sus propiedades mecánicas. Los usos secundarios incluyen catalizadores y otros usos químicos (25% de la producción), en la aleación con metales no ferrosos como cobre y plomo (10% de la producción). Aproximadamente el 8% se dirige al área electrónica y el 7% restante se enfoca en otras aplicaciones. También se utiliza como pigmento para producir diversos colores en vidrio y cerámica, fibra óptica, tecnologías de refrigeración, copadoras, aire acondicionado y goma resistente al calor [10].

La creciente demanda y producción futura del Te se atribuye a su utilización en celdas fotovoltaicas de cadmio-telurio (Cd-Te) de película delgada en paneles solares, los cuales convierten la luz solar directamente en electricidad. Existe cierto interés en el uso de telurio radioactivo para tratar el cáncer de tiroides, y se han desarrollado agentes antitumorales que contienen este elemento, lo que muestra que es un elemento de gran interés [8,9,10].

2.2 Panorama de la industria minera en México

México es uno de los países más importantes en cuanto a riqueza minera se refiere, por su abundancia y por la diversidad de tipologías de yacimientos minerales. La industria minera mexicana es un sector productivo que a través de su aportación económica, histórica y cultural,

ha sido y seguirá siendo una de las actividades estratégicas que apoyan el desarrollo y crecimiento del país[1].

En la Figura 2.3 se muestra el registro de la producción de la minería en México expresado en miles de millones de pesos (Mmp) de 2002 a 2017. En ella se observa una tendencia a la alza llegando a 575 miles de millones de pesos en el 2017. Por otra parte, en la Figura 2.4 se muestran los principales productos mineros para este mismo año a nivel nacional entre los cuales se tienen metálicos y no metálicos. Es importante notar que el Au, Ag y Cu son los productos metálicos más importantes del país, contribuyendo con un 16.9, 15.0 y 10.6% en pesos, respectivamente[1].

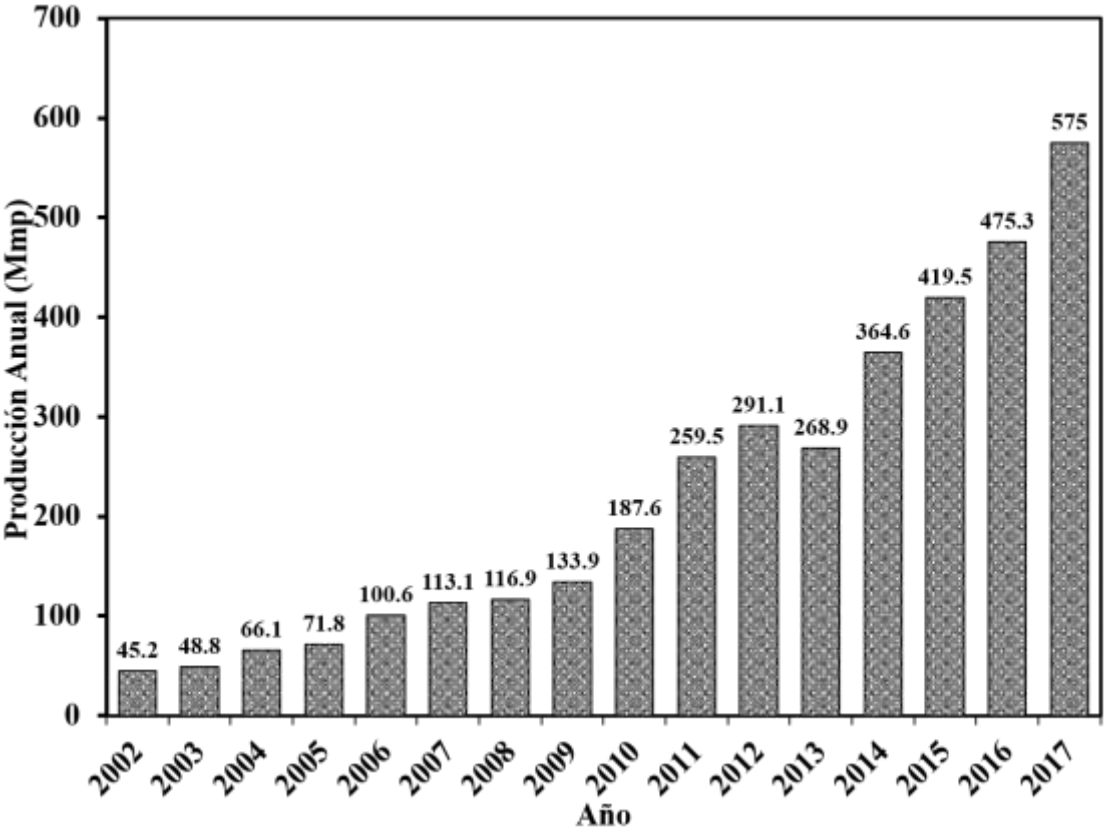


Figura 2.3 Producción de la minería mexicana (Miles de millones de pesos)[1]

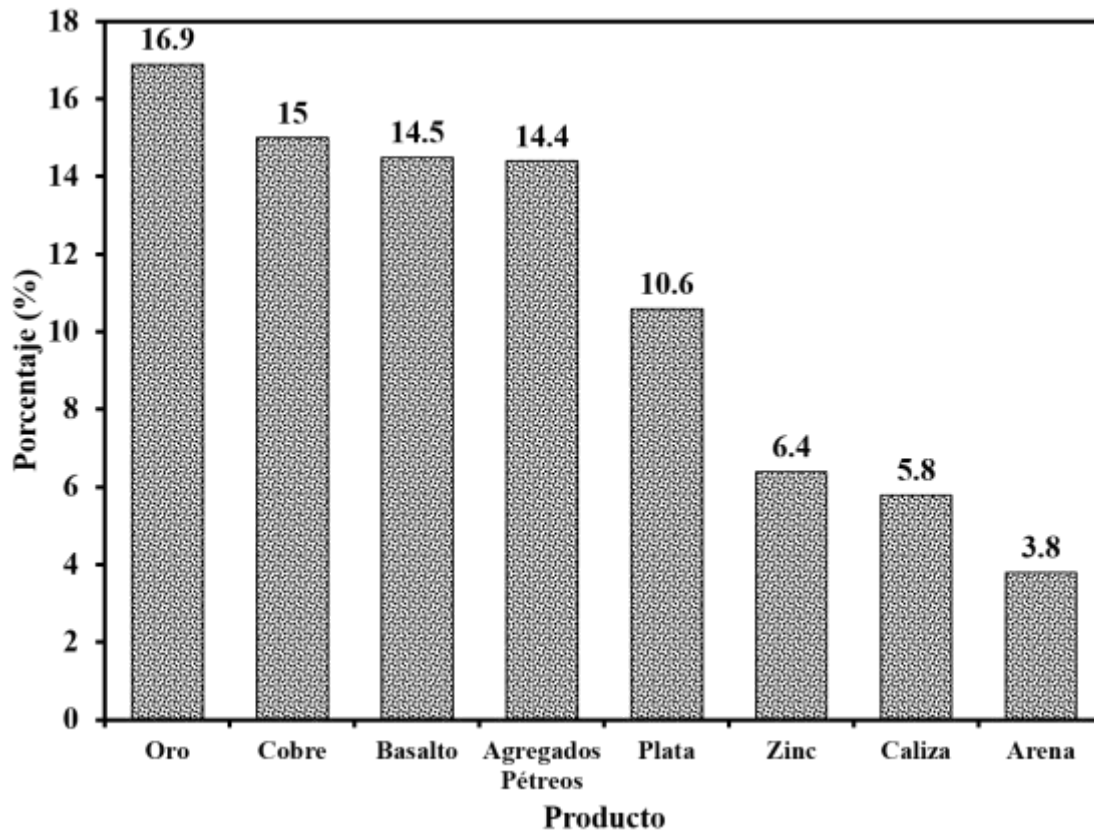


Figura 2.4 Contribución porcentual de los principales productos de la minería Mexicana 2018[1]

Por otro lado, el impacto del sector minero por entidad federativa se presenta en la Figura 2.5 siendo Sonora el estado que mayor contribuye con un valor de producción de 73.8 Mmp, lo que representa una participación de 27.9%. Le sigue Zacatecas con 60.7 Mmp y 23.0%; Durango con 29.8 Mmp y 11.3 %; Chihuahua con 23.1 Mmp y 8.7%; y Coahuila con 22.3 Mmp y 8.4%. Estas entidades aportaron en conjunto el 79.3% del valor total de la producción minera[1].

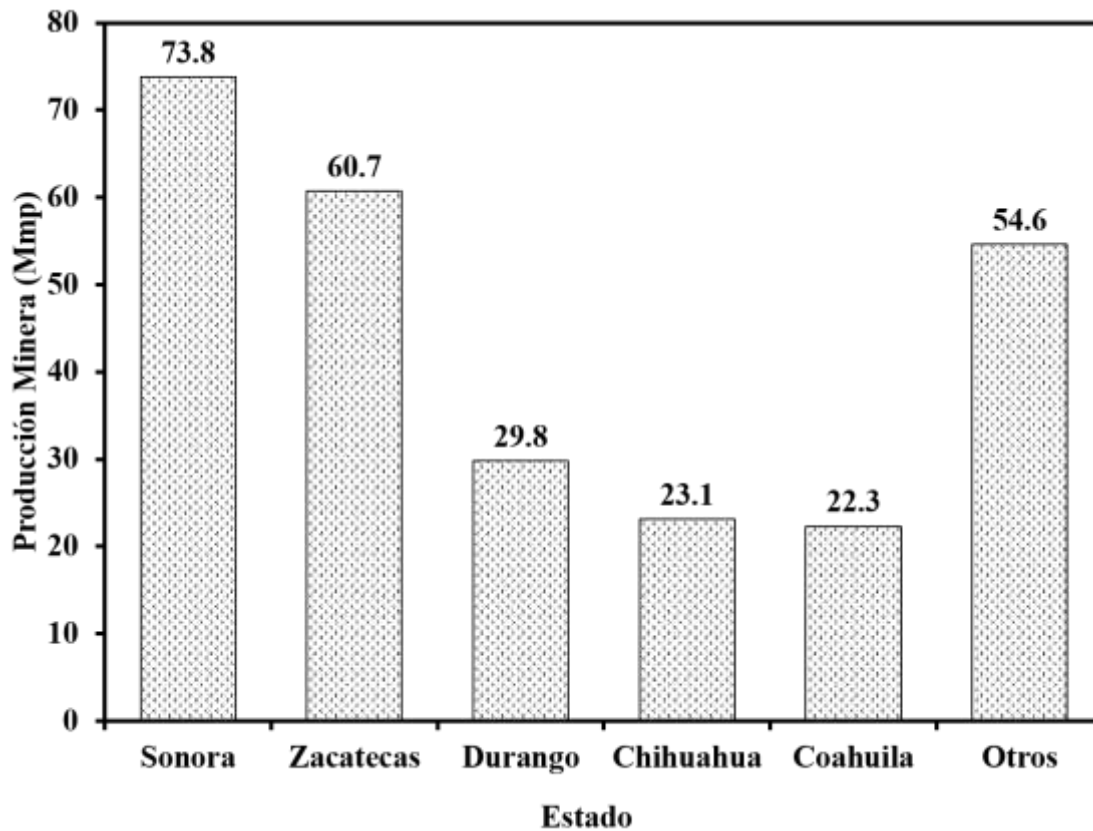


Figura 2.5 Producción Minera por Estado en 2018[1]

Geográficamente, los yacimientos de Au y Ag en México se distribuyen ampliamente en todos los estados mineros del país entre ellos Sonora, principal productor de Au. En el poblado llamado Moctezuma se han reportado especies de Au y Ag asociadas al Te. En 1989 se registró una segunda localización en el yacimiento de San Francisco situado 145 Km al norte de Hermosillo, el cual se puede identificar en la Figura 2.6[2]. Un dato interesante de estos yacimientos es que, en el primero de los casos, se trata de un depósito claramente epitermal y en el segundo se trata de un depósito mesotermal[11]. Esto es importante, ya que influye en el mecanismo de disolución de la especie Au-Ag-Te, en el primer tipo de yacimiento el Te está en exceso con relación al oro, mientras que en el segundo tipo de yacimiento ocurre lo contrario[2].

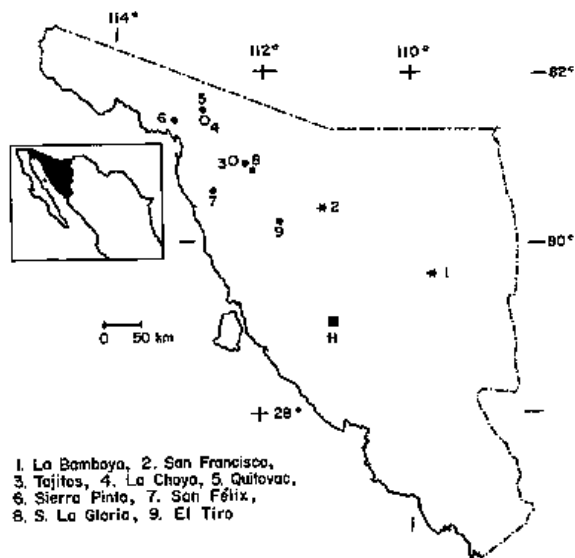


Figura 2.6 Yacimientos de interés de Te en el estado de Sonora[2]

La variedad de minerales de Te en las minas de Sonora, se presenta en la Tabla 2.2 en donde se han encontrado por primera vez más de 30 especies como: Moctezumita, Bambollaita, San Francisco 1 y San Francisco 2 además de la silvanita, telurita y calaverita. Este tipo de yacimientos han sido explotados para la obtención de Au y Ag. No obstante, su procesamiento se ha visto afectado debido a la presencia de telurio. Lo anterior ha repercutido desde la cuantificación de Au y Ag en el yacimiento obteniendo resultados diferentes por ensaye a fuego y por análisis químico instrumental además de un procesamiento de beneficio ineficiente.

Tabla 2.2 Principales especies de minerales de telurio en Sonora (México)[2]

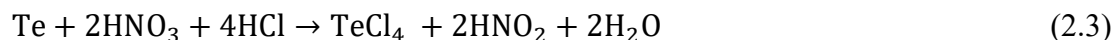
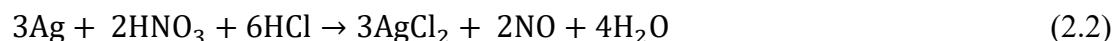
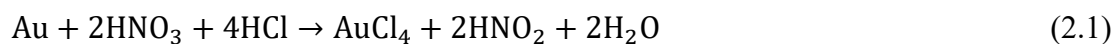
| Nombre | Fórmula química | Nombre | Fórmula química |
|-------------|--|-----------------|--------------------------------------|
| Telurio | Te | Silvanita | (AuAg)Te ₄ |
| Telurita | TeO ₂ | Petzita | Ag ₃ AuTe ₂ |
| Calaverita | AuTe ₂ | Altaíta | PbTe |
| Tetramidita | Bi ₁₄ Te ₃ | Hessita | Ag ₂ Te |
| Moctezumita | Pb(UO ₂)(TeO ₃) ₂ | San Francisco 1 | Te ₅ (Pb,Bi) ₄ |
| Bambollaita | Cu(Se,Te) ₂ | San Francisco 2 | TeAgS ₃ |

Por otra parte, M. Ostrooumov y col.[12] han evaluado el distrito minero de El Oro en Tlalpujahua, Michoacán y han indicado que en las muestras analizadas fueron encontradas las siguientes especies: Au y Ag, argentita, calcopirita, piritita, arsenopirita, pirrotita, galena y una serie de seleniuros y telururos de plata y oro. Sin embargo, no se tiene un registro de la existencia de minerales de telurio en algún otro lugar del estado de Michoacán.

2.3 Tratamiento de muestras minerales

La cuantificación elemental, requiere que la muestra sea tratada para su disolución en un medio apropiado. En el caso de muestras de minerales, las opciones de tratamiento serán descritas a continuación.

La digestión con agua regia (HCl/HNO₃) se ha empleado como método de preparación de muestra, preferido para el análisis de muestras minerales, ya que es capaz de digerir varios tipos de muestras[13]. La capacidad oxidante al combinar HCl y HNO₃ en proporción de 3:1 favorece notablemente la disolución de metales nobles. Las reacciones químicas que se llevan a cabo entre los elementos de interés en este trabajo (Au, Ag y Te) y el agua regia[14] se describen como sigue:



El agua regia ha sido empleada preferencialmente para la digestión de muestras que contienen oro y plata. Sin embargo, cuando se tienen matrices complejas, la digestión es incompleta. Existen otros factores que afectan la digestión ácida de muestras minerales, uno de ellos es la distribución de la especie de interés (Au, Ag y Te) así como la mineralogía o asociación que se tiene.

Ramesh y col.[15], observaron que la distribución del oro en la mayoría de las muestras de minerales no es homogénea y suele estar presente como granos de Au nativo o de aleación de Au, Ag, o asociados al Te con sulfuros de metales base y otros minerales. Una manera de optimizar la digestión en agua regia, es llevando a cabo un proceso de tostación previa a la adición de la mezcla ácida. Para ello, se propusieron colocar la muestra en un crisol de porcelana junto con 1 g de nitrato de amonio, durante una hora en una mufla a 650 °C. Con este tratamiento previo, la digestión se ve favorecida como lo reportan los investigadores y quienes proponen el uso de una etapa de extracción por disolventes mediante metilisobutil cetona (MIBK) con lo que se logra extraer el oro de la muestra digerida. Posteriormente, realizan varios lavados con agua para la eliminación del hierro presente en la muestra y evitar la interferencia de este durante la cuantificación de oro. Con estos tratamientos de muestra, se logra la determinación de oro hasta un nivel de 0.1 g/t. Lo anterior muestra la necesidad de llevar a cabo el tratamiento de la muestra en varias etapas para lograr su cuantificación.

La digestión de muestras de minerales generalmente es incompleta. Por lo que Yong Wang y col. [16], investigaron la digestión ácida con diferentes proporciones de ácidos (HCl/HNO₃), combinando la radiación infrarroja focalizada durante la digestión de cuatro materiales de referencia certificados (MRC). La concentración obtenida en uno de los materiales de referencia (SN26) estudiados en función de la proporción de ácidos empleada, se muestra en la Figura 2.7. Se observa que se obtuvieron recuperaciones de Au cercanas al 80% mientras que para Ag fueron de 100% cuando se usa la proporción de HCl/HNO₃ en una relación 6:2. Al variar esta relación de ácidos se incrementa la recuperación de oro en comparación a la que se tiene con una relación 6:2, observando que se afecta la recuperación de plata. La recuperación de metales base como Fe presentes en los MRC fueron satisfactorias siendo menos sensibles a los cambios en el medio de digestión. Los autores concluyen que dependiendo de los elementos de interés es posible seleccionar el medio ácido para que la digestión sea efectiva. Por lo que las combinaciones propuestas son útiles para la preparación de muestras de minerales a ser analizadas por alguna técnica instrumental.

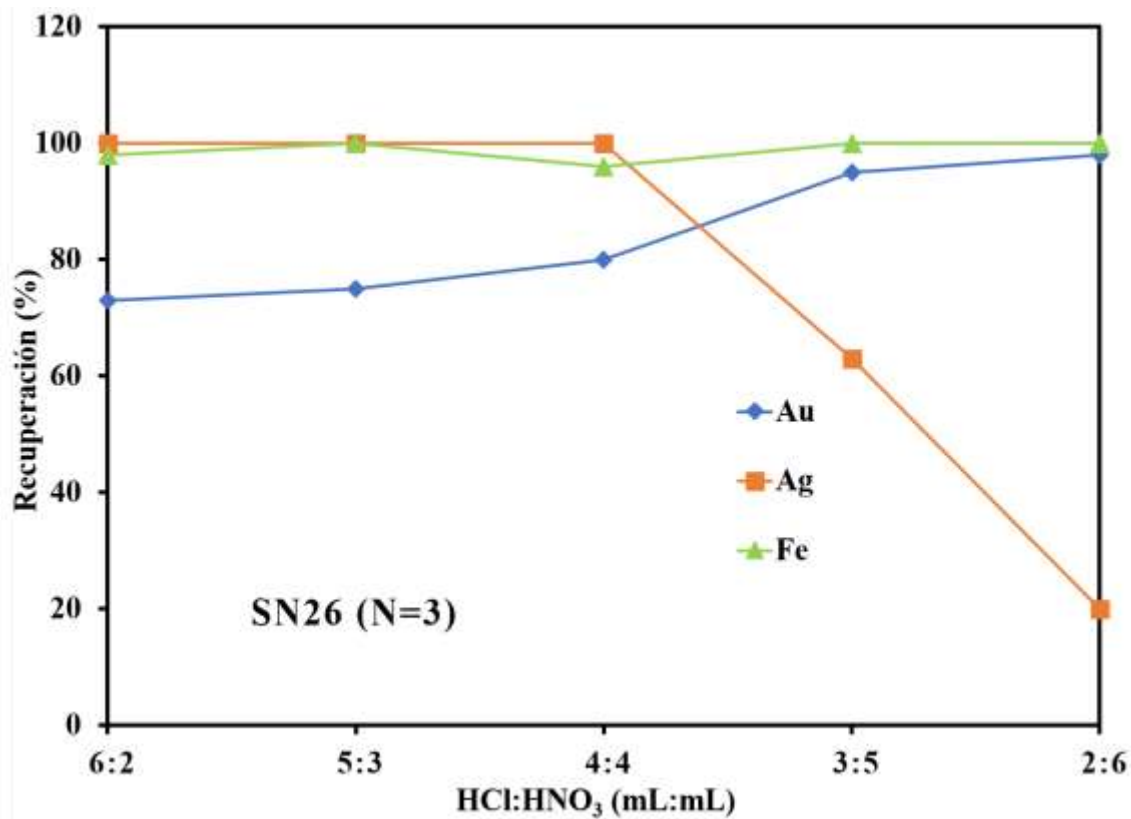


Figura 2.7 Porcentaje de recuperación del material certificado (SN26) con respecto a la relación de ácidos HCl y HNO₃[16].

Por su parte Juvonen y Kontas[17], realizaron la cuantificación de Au en minerales por los métodos de ensaye al fuego y por espectroscopía de absorción atómica, usando digestión con agua regia y cianuración. En su investigación analizaron la influencia del tamaño de partícula y la cantidad de muestra para la cuantificación. En muestras de igual contenido de Au, observaron que entre menor sea el tamaño de partícula de la muestra, se obtiene una mayor concentración de Au. Sin embargo, si la muestra contiene Au nativo, un excesivo grado de molienda puede unir las pepitas de oro a las partículas de sílice, generando el denominado “efecto nugget” volviendo más heterogénea la muestra. Este efecto, disminuye la cantidad de oro cuantificada. Al comparar el tipo de tratamiento de muestras entre ensaye al fuego y digestión ácida, observaron que la cuantificación de oro da resultados similares al usar 20 y 1 g de muestra respectivamente. Con esto, se logra la cuantificación de al menos 95% del total de la muestra. En tanto que por el método de cianuración, la eficiencia de recuperación solo fue

del 75 % y requiere de una gran cantidad de muestra (250 g). Los autores concluyen que el análisis químico por espectroscopía de absorción atómica usando la digestión con agua regia ofrece resultados similares al ensaye a fuego, permitiendo cuantificar la mayor cantidad de oro con menor cantidad de muestra.

Totland y col.[18] desarrollaron dos métodos para la preparación de muestras de materiales geológicos mediante digestión por microondas para la cuantificación de los elementos del grupo del platino y oro mediante espectroscopía de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). En el primer método utilizaron 0.5 g de muestra, recipientes sellados de perfluoroalcóxido (PFA) para la digestión por microondas y una combinación de los ácidos HNO_3 - HCl - HF - HClO_4 . Las muestras fueron transferidas a vasos de precipitados abiertos de politetrafluoroetileno (PTFE) y se evaporaron hasta sequedad incipiente, recuperándose las muestras finales con HCl 1 M antes del análisis. El método se validó utilizando una serie de materiales de referencia internacionales. Una observación muy importante realizada en este estudio fue la necesidad de incluir un reactivo oxidante en la mezcla inicial de ácidos. Si la muestra es digerida inicialmente sólo con HCl o HF , una parte de la muestra permanece sin digerirse. En cambio, cuando se incluyó ácido nítrico o perclórico (ácido oxidante) en el ataque, se obtuvo la digestión completa del material. Aunque ambos ácidos HNO_3 y HClO_4 son oxidantes, este último tiene la ventaja de que durante la etapa de evaporación abierta (deseable si se usa HF), la temperatura de la reacción se incrementa. Con ello, se mejora el ataque del HF a los silicatos, asegurando la disolución de precipitados y facilitando la eliminación completa de HF . En algunos casos, se obtuvo digestión completa pudiéndose obtener los datos cuantitativos para Rh, Pd, Ir, Pt y Au, aunque los límites de determinación insuficientemente bajos impidieron la cuantificación de los cinco elementos en todos los materiales. En otros casos, se observó un residuo insoluble el cual dependía de la mineralogía de cada muestra.

En el segundo método desarrollado, emplearon muestras de 1 g y digestión por microondas con agua regia- HF en vasos de teflón sellados. Posteriormente las muestras se evaporan hasta sequedad incipiente recuperándose con HCl 0.5 M, se filtraron y los residuos insolubles se fundieron con pequeñas cantidades de Na_2O_2 y Na_2CO_3 en una proporción 1:1. Una vez tratadas, las muestras se disolvieron en HCl 0.5 M y se combinaron las soluciones para analizarse mediante ICP-MS. Los datos obtenidos para una amplia gama de materiales de

referencia mostraron una buena cercanía con los valores de referencia. Los autores concluyen que ambos métodos proporcionan medios viables para cuantificar Ru, Rh, Pd, It, Pt y Au en muestras minerales. No obstante, para los dos casos, existe la restricción por los límites de detección inferiores en la determinación en muestras que son de 0.2-1 $\mu\text{g/g}$. Solo en el caso, de la digestión combinada con minifusión se proporcionan datos cuantitativos para muestras que contienen minerales refractarios en baja proporción[18].

Sen Gupta y col.[19], indican que para la determinación de metales preciosos (a nivel de trazas y ultratrazas) en rocas de silicio y hierro, las muestras pueden ser digeridas con ácido fluorhídrico en combinación con agua regia. Posteriormente, un tratamiento por fusión de cualquier resto insoluble con peróxido de sodio promueve la disolución completa de la muestra, separándose los metales nobles de los elementos de matriz mediante intercambio de cationes o co-precipitación con Te. El precipitado resultante, o la solución obtenida después de la disolución del precipitado de Te, se evapora a sequedad recuperando con ácido clorhídrico 1 M y cuantificando los metales nobles por espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS). El resultado mostró que la medición por GF-AAS es lo suficientemente sensible para la determinación de los metales nobles en las rocas y materiales relacionados sobre todo si se realiza adecuadamente una separación mediante intercambio catiónico y pre-concentración de la muestra, lo que implica mayor tiempo de tratamiento de la muestra.

Roy y col.[20] han propuesto un método de extracción con disolventes utilizando diisobutil cetona (DIBK) para la determinación exacta y precisa de concentraciones bajas de Au en muestras de minerales. La muestra de 30 g es preparada por una tostación, seguida de una digestión con agua regia y finalmente se extrae el contenido de Au con DIBK para realizar la determinación por espectroscopía de absorción atómica. Los autores concluyen que el método no necesita instrumentación sofisticada y que el procedimiento de extracción DIBK es superior al que usa metil-isobutil cetona (MIBK), ya que algunas interferencias son causadas por altos contenidos de hierro en la fase de MIBK. Por lo que un esquema de digestión ácida en combinación con extracción por disolventes con DIBK resulta útil para el tratamiento de muestras de minerales.

Haque y col.[21] reportaron que los métodos convencionales de calentamiento se basan en la transferencia de calor de la superficie al interior del material y a menudo, esto puede ser un "cuello de botella" en un proceso general de tratamiento de muestras de minerales. Los autores mostraron que, mediante el horno de microondas el calentamiento se produce rápidamente en función de dos factores: del tipo de material y del tamaño de partícula, donde las partículas más pequeñas se calientan más rápidamente que las partículas grandes. El calentamiento por microondas suele ser del centro hacia afuera de las partículas, contrario a otros sistemas. Por lo que el uso de microondas en combinación con un medio ácido es una alternativa recomendable para el tratamiento de muestras.

Nadkarni[22] realizó estudios para la disolución de materiales geológicos tales como rocas en medios ácidos. El autor reporta que utilizando un horno de microondas y el uso de agua regia más HF, se logró la disolución completa de la muestra de roca en polvo en un tiempo de 3-4 minutos. Asimismo, menciona que es importante no sobrecalentar la muestra ni llevarla a sequedad, ya que esto resultará en la pérdida de algunos elementos volátiles, como sucede en el tratamiento con calentamiento convencional.

El uso de HF en la digestión favorece notablemente la digestión de las muestras, no obstante, es importante llevar a cabo la adición de H_3BO_3 después de la disolución para neutralizar el HF residual mediante la formación de BF_3 . Sin esta adición la solución no puede ser utilizada para su cuantificación por técnicas como EAA-F o MS-EAS, ya que el HF es un ácido muy corrosivo que ataca las partes de cuarzo así como el nebulizador y la antorcha del instrumento[23].

Si bien se han encontrado reportes de la digestión de muestras de minerales que contienen metales preciosos, éstas se encuentran dirigidas a muestras en matrices sulfuradas o materiales de referencia. La información de la que se dispone para la digestión de compuestos como los telururos de oro es escasa. En la Figura 2.8, se muestra el diagrama Eh-pH para el sistema Au-Te- H_2O a 25 °C. En él, se observa que la calaverita ($AuTe_2$) es altamente estable en medio acuoso en todo el rango de pH y para lograr su descomposición se requiere de un medio oxidante para dar lugar a especies como Te^{4+} , Au^+ o TeO_3^{2-} en medio ácido y Au^+ y $HTeO_3^+$ en medio básico. La estabilidad de la calaverita, permite establecer que su digestión debe ser bajo condiciones altamente oxidantes ($Eh > 0.3$ V) y que se favorece en medio ácido.

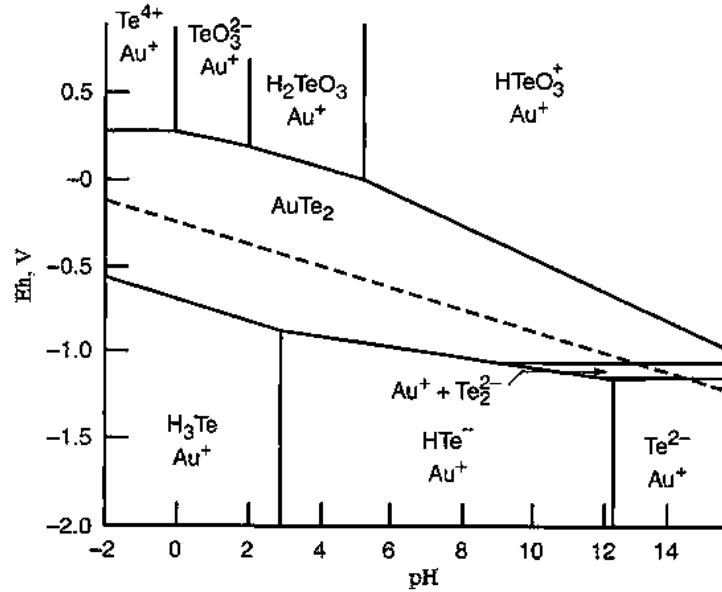


Figura 2.8 Diagrama Eh-pH para el sistema Au-Te-H₂O a 25°C[24]

Chen y col.[25] estudiaron la influencia de los diferentes estados de oxidación del Te en muestras de minerales refractarios por diferentes técnicas. De acuerdo a lo reportado por los investigadores, en presencia de HCl a altas temperaturas, el Te puede formar especies volátiles especialmente en su estado de oxidación (VI) durante la digestión de la muestra lo cual provoca la pérdida de este elemento en la muestra. La presencia de estados de oxidación diferentes en el Te altera la velocidad de reacción y por lo tanto las condiciones de la digestión. Para evitar este fenómeno, se reporta que la adición de KI promueve la reducción del Te (VI) a Te (IV) en medio de HCl a 100°C. Por lo que es importante considerarlo para el tratamiento de muestras.

2.4 Cuantificación elemental en muestras minerales

El aumento en la explotación del Au, Ag y Te, ha llevado a un mayor desarrollo y perfeccionamiento de los métodos de tratamiento de las muestras minerales y de las técnicas para su cuantificación. Existen varias técnicas analíticas disponibles para determinar la composición elemental de una muestra y seleccionar la más adecuada es la clave para lograr resultados precisos y fiables. En los últimos años se ha utilizado la capacidad instrumental para el análisis químico de minerales y rocas con técnicas analíticas como EAA-F, MP-EAS, HG-

EAA y UV-Vis. A continuación se presenta una descripción de las técnicas utilizadas en el presente trabajo de investigación.

2.4.1 Espectroscopía de absorción atómica de flama (EAA-F)

La absorción atómica mediante flama (EAA-F), es una técnica que logra la excitación de un átomo en estado fundamental cuando éste absorbe energía en forma de luz de una longitud de onda específica y se eleva a un estado excitado. La cantidad de energía absorbida a estas condiciones aumentará a medida que el número de átomos del elemento seleccionado en la trayectoria de la luz aumentan. La relación entre la cantidad de luz absorbida y la concentración conocida de estándares es utilizada para determinar el contenido del analito en las muestras, midiendo la cantidad de luz que absorben [26].

La espectroscopía de absorción atómica requiere de una fuente de luz primaria, una fuente de energía para generar los átomos de la muestra, de un monocromador para aislar la longitud de onda específica de la luz a medir y de un detector para medir la intensidad de la radiación con precisión, lo cual se muestra en la Figura 2.9 [26].

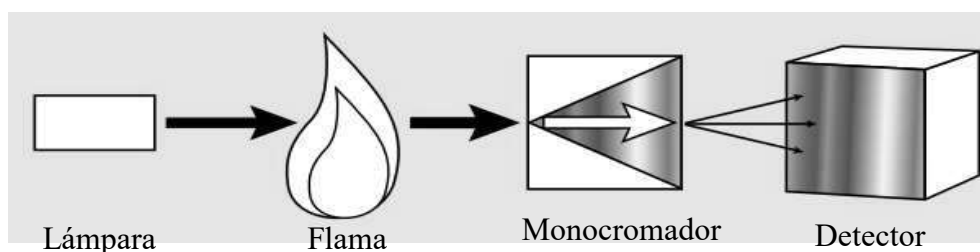


Figura 2.9 Sistema simplificado de EAA-F [26]

La fuente de luz es una lámpara de cátodo hueco (HCL, por sus siglas en inglés hollow cathode lamp) o una lámpara de descarga sin electrodos (EDL, por sus siglas en inglés electrodeless discharge lamp). Se utiliza una lámpara diferente para cada elemento a determinar y en algunos casos, ciertos elementos pueden combinarse para formar una lámpara multielemental[26].

La fuente de energía para la producción de átomos libres es el calor, más comúnmente en forma de una flama de aire/acetileno (2,300 °C) u óxido nitroso/acetileno (2,900 °C). La muestra es

introducida por el nebulizador y generar aerosol en El quemador es alineado para que el haz de luz pase a través de la flama, donde se absorbe la luz y se presenta en la Figura 2.10.

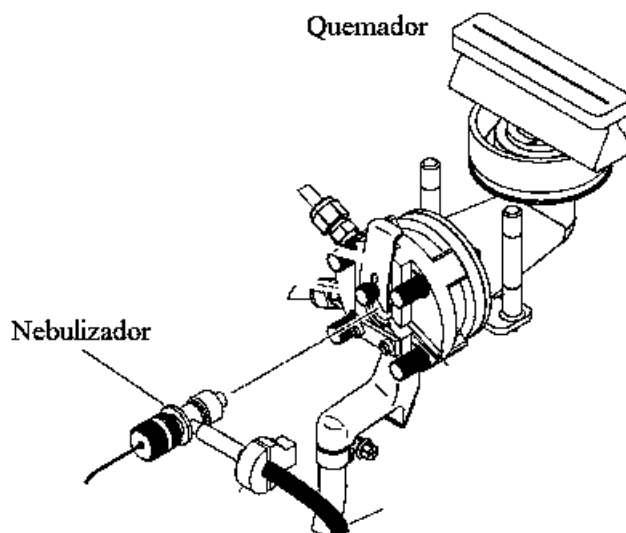


Figura 2.10 Sistema de introducción de la muestra[27]

La precisión y exactitud de los métodos atómicos, depende en gran medida de la atomización de la muestra, en la Figura 2.11 se presenta las etapas de dicho proceso[28, 29]. La muestra en solución se dispersa en forma de aerosol mediante el nebulizador. La alta temperatura de la flama ocasiona que el disolvente se evapore, quedando partículas de aerosol secas. El calentamiento adicional volatiliza las partículas, produciendo moléculas, átomos y iones.

El uso de esta técnica proporciona un rendimiento de muestra relativamente alto cuando es analizado un gran número de muestras para un número limitado de elementos. Es una técnica típica para la determinación de un solo elemento, realizando su lectura sólo entre 3 y 10 segundos. Sin embargo la EAA-F requiere fuentes de luz específicas y parámetros ópticos para cada elemento a ser determinado y puede requerir diferentes gases de flama para diferentes elementos. Como resultado, aunque se usa frecuentemente para el análisis de elementos múltiples, se considera generalmente que la EAA-F es una técnica de un solo elemento. La espectroscopía de absorción atómica es la más utilizada porque tiene la ventaja de ser una técnica rápida, fiable y relativamente económica respecto a otras técnicas instrumentales, lo que la hace competitiva en análisis de rutina para la industria minera y otras áreas.

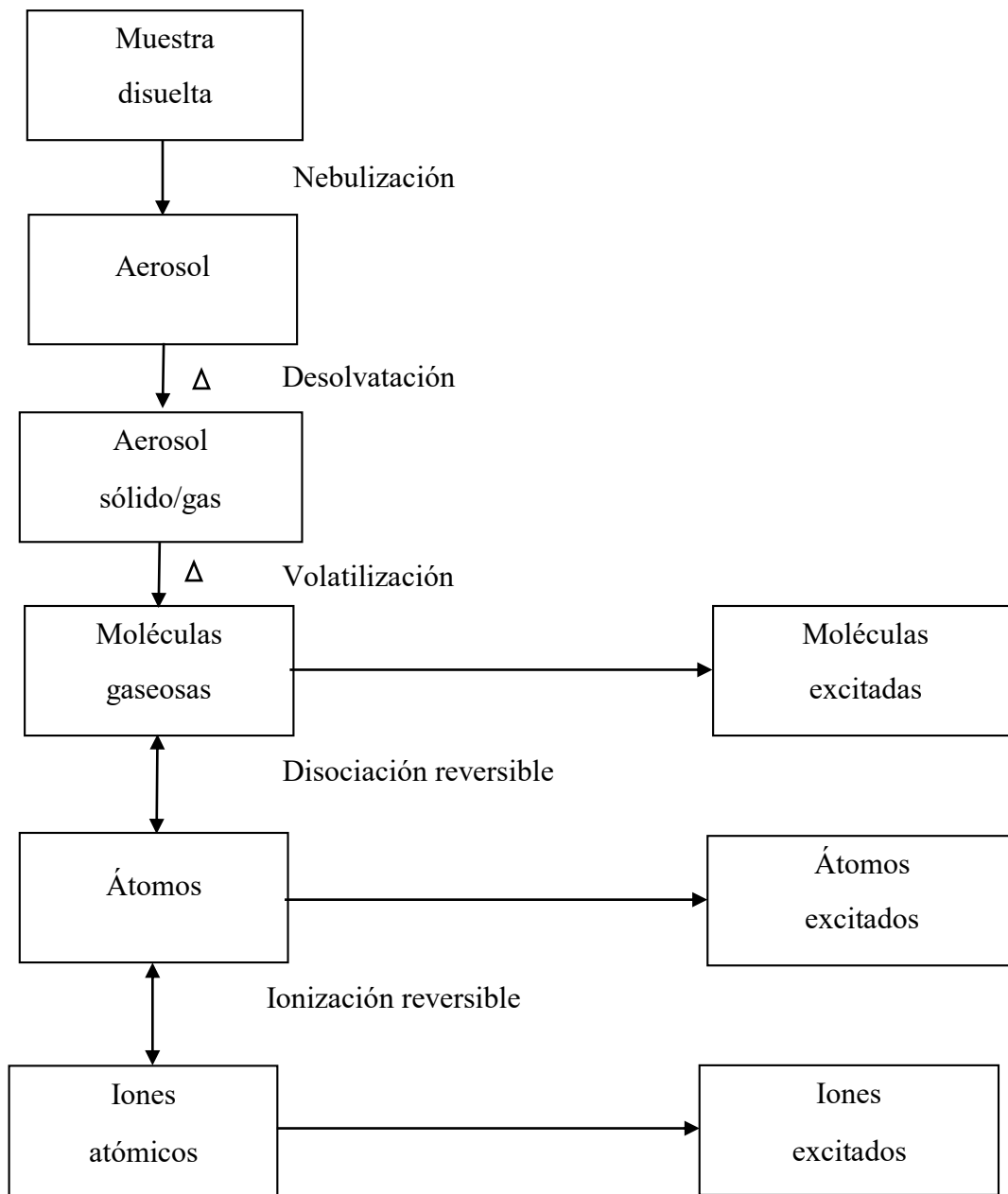
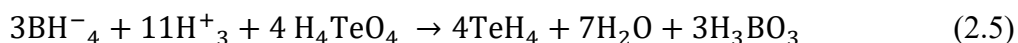
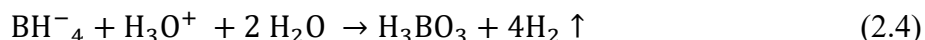


Figura 2.11 Etapas del proceso de atomización de la muestra[26]

2.4.2 Espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros (EAA-GH)

La técnica de generador de hidruros es utilizada cuando es requerida una mayor sensibilidad y en particular para la determinación de Hg y de los elementos que forman hidruros tales como As, Bi, Hg, Sb, Se, Sn, y Te. El Hg es determinado mediante la técnica de vapor frío, después de reducirlo con SnCl. La reacción del tetrahidroborato de sodio en ácido y la reducción simultánea del elemento formador del hidruro se describe mediante las siguientes reacciones consecutivas para el caso del Te [30].



En la Figura 2.12 se presenta el sistema del generador de hidruros, mediante el cual los hidruros de los metales son químicamente producidos en el matraz de reacción con la adición de una solución reductora (NaBH_4) contenida en el depósito, el hidruro formado es arrastrado por un gas inerte (Ar) a través del tubo de transferencia para ser atomizado en la celda de cuarzo, la cual se calienta y es alineada en el paso óptico del espectrómetro. Cuando el vapor de la muestra es atomizado se genera una señal en forma gaussiana, cuya altura es proporcional a la concentración del analito en la muestra.

Las ventajas que tiene esta técnica se basan en dos características: la separación efectiva del analito de su matriz química, eliminando así el efecto de interferencias de matriz en el proceso de atomización y la proporción de un medio más eficiente de atomización de los elementos respecto a la absorción atómica convencional [27,30]. Sin embargo, la desventaja de esta técnica radica en la cantidad limitada de elementos que se pueden determinar además de requerir la adición de un agente reductor.

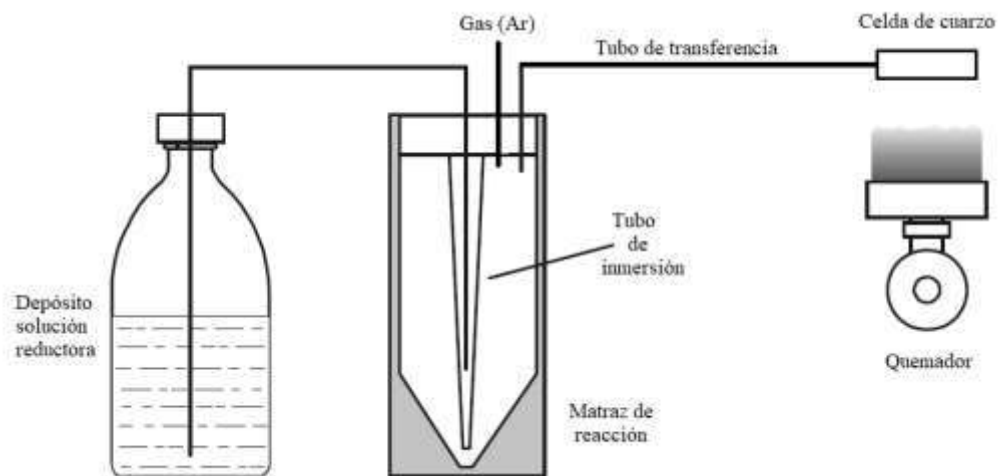


Figura 2.12 Sistema del generador de hidruros[30]

2.4.3 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas (MS-AES)

En la espectroscopía de emisión atómica, una guía de microondas optimizada crea campos electromagnéticos concentrados en la antorcha como se observa en la Figura 2.13, así como un campo magnético axial y un campo eléctrico radial para contener la energía de microondas y crear el plasma. Éste, alcanza temperaturas cercas a 5000 K provocando una emisión fuerte y produciendo una excelente detección, con límites y rango dinámico lineal para la mayoría de los elementos [26].

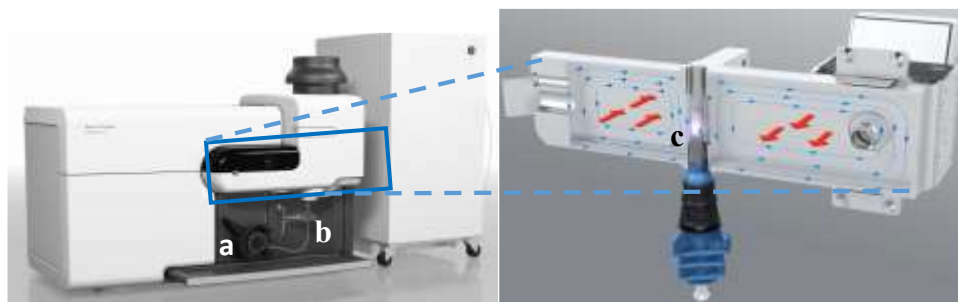


Figura 2.13 Guía de microondas creando campos electromagnéticos concentrados alrededor de la antorcha[31]

Al igual que en la técnica de absorción atómica mediante flama (EAA-F), se requiere que la muestra sea introducida en estado líquido usando un nebulizador, para generar un aerosol, el cual se introduce en el centro del plasma caliente. El aerosol se seca, se descompone y luego se

atomiza. Los átomos son excitados emitiendo luz a longitudes de onda características para cada elemento cuando vuelven a su estado de menor energía dirigiéndose a un espectrómetro de barrido rápido, como se observa en la Figura 2.14.

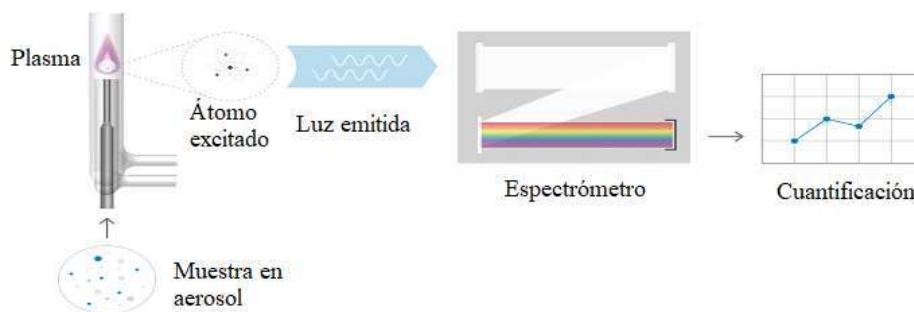


Figura 2.14 Diagrama esquemático de un espectrómetro de emisión atómica de plasma de microondas[31]

Dentro de las ventajas de la técnica de MP-AES, ofrece una mayor sensibilidad, los límites de detección inferior a las partes por billón ($\mu\text{g/L}$), velocidad superior a la del EAA-F, su costo de operación es relativamente bajo debido a que no requiere de gases combustibles, solo un gas inerte de arrastre (Ar o N_2).

2.4.4 Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Vis consiste en medir la intensidad de la radiación absorbida en la región UV-Vis a una longitud de onda específica comparándola con la de soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. El rango del ultravioleta cercano es de 190 a 380 nm mientras que el visible se considera de 380 a 750 nm[26].

En la Figura 2.15 se presenta un espectrómetro UV-Vis de doble haz, en el cual la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia. Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio

en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz y un detector[26].

Las muestras para la espectroscopía UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras son colocadas en una celda transparente, las cuales son rectangulares, con una distancia de paso óptico de 1 cm. Las mejores celdas están hechas de cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles exclusivamente.

Para que una sustancia sea activa en el espectro visible debe ser colorida para que absorba ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmita otras. La coloración de la solución se debe a la especie absorbente y puede ser natural o inducida por la formación de un complejo específico para el elemento o compuesto que se desea cuantificar colorimétricamente. Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos se pueden excitar desde un estado basal a un estado de transición.

El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones. Para lo cual se requiere de un control de ciertas condiciones, que inhiben o favorecen la formación de compuestos coloridos como son: tiempo, pH y temperatura. En ciertas reacciones, se requiere de un tiempo determinado para que se tenga una lectura estable de absorbancia de la solución producida. Es también factible que los complejos o compuestos formados sean lábiles, esto es que después de un cierto tiempo se descompongan a otros productos diferentes, por lo que el tiempo indicado al que debe hacerse la lectura debe establecerse con base a la experiencia y los resultados que se tengan. Respecto al pH, es un factor determinante en la formación de ciertos complejos o compuestos coloridos. Cuando el pH influye en la técnica analítica, se requiere de un control adecuado de este valor para lo cual se agrega alguna solución buffer, o regulador de pH. La temperatura también suele ser un factor importante, sobre todo en reacciones en las cuales el factor cinético es la base del análisis [26]. Esta técnica presenta como ventajas la posibilidad de análisis de la mayoría de materiales no reflectores, incluyendo materiales muy opacos o poco absorbentes, así como alta sensibilidad

con lo que se pueden cuantificar concentraciones del orden de mg/L y tener un costo de operación bajo.

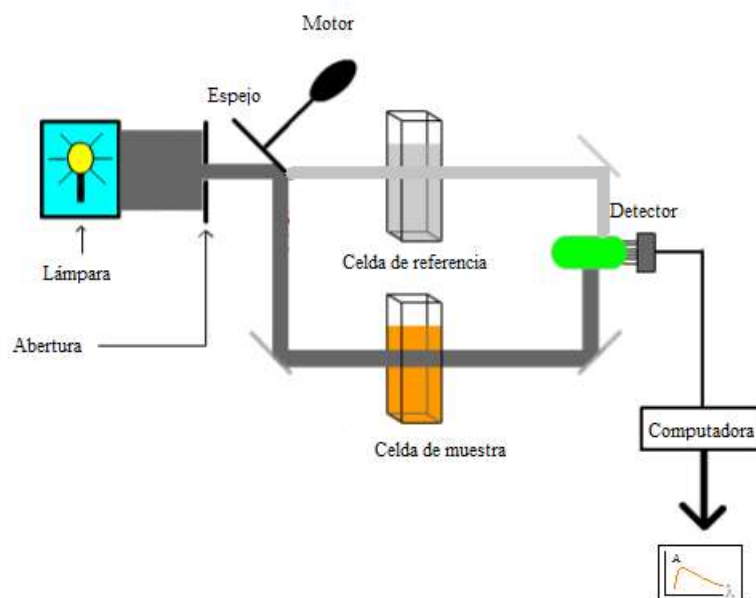


Figura 2.15 Diagrama de un espectrómetro de UV-Vis[26]

2.4.5 Selección de una técnica de cuantificación

Entre los parámetros más importantes que se consideran en la selección de una técnica analítica instrumental se incluyen: el límite de detección, la precisión analítica, el rango de trabajo analítico, los problemas con las interferencias, el costo del instrumento y el costo de operación. En la Tabla 2.3 se analizan algunos de estos parámetros de las técnicas que se utilizaron en el presente trabajo.

Una de las técnicas con mejor límite de detección es la espectroscopía MS-EAS, requiriendo de menor cantidad de muestra respecto a las otras técnicas, teniendo como una de sus desventajas el mayor costo inicial del equipo. El espectrómetro de absorción atómica con generador de hidruros es el que ofrece menor interferencia, debido a que el elemento de interés, debe ser obtenido en forma de hidruros y separado, es importante indicar que por ésta técnica solo pueden cuantificarse los elementos que forman hidruros (As, Bi, Cd, Hg, Sb, Se, Sn, Te).

La técnica de espectroscopía UV-Vis es una de las técnicas más económicas, teniendo en algunos casos el inconveniente del reacondicionamiento y control de la muestra. La técnica de absorción atómica mediante flama es una de las más versátiles debido a su capacidad para determinar gran parte de los elementos de la tabla periódica en una gran variedad de muestras y por tener un costo inicial del instrumento y de operación intermedio.

Tabla 2.3 Algunos criterios a considerar en la selección de las técnicas instrumentales[32]

| Parámetro | EAA-F | EAA-GH | MP-EAS | UV-Vis |
|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Límite de detección | 0.5 – 100 $\mu\text{g/L}$ | 0.15 – 0.015 $\mu\text{g/L}$ | 0.001 – 10 $\mu\text{g/L}$ | 10 – 100 $\mu\text{g/L}$ |
| Costo inicial | Intermedio | Intermedio | Alto | Menor |
| Costo de operación | Intermedio | Intermedio | Menor | Menor |
| Interferencias | Elevada | Mínima | Poca | Poca |
| Cantidad de muestra requerida | 5 mL | 10 mL | Menos que EAA-F | 10 mL |

2.4.6 Ley de Lambert-Beer

En la Figura 2.16 se muestra un diagrama de la atenuación que experimenta un haz de radiación monocromática cuando pasa por una solución absorbente.

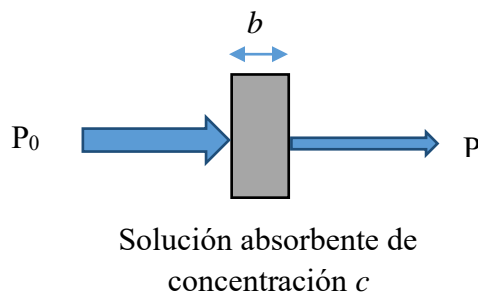


Figura 2.16 Diagrama de la atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente[33]

Debido a las interacciones que suceden entre los fotones de energía y las especies absorbentes durante un análisis elemental, la energía del haz disminuye desde P_0 hasta P que corresponde al valor de Absorbancia (A). Por el contrario, la Transmitancia (T) de la solución, es la fracción de radiación incidente que pasa a través de la solución. Como se indica en la ecuación (2.7), el valor de transmitancia suele expresarse como porcentaje y su relación con la Absorbancia se indica en la ecuación (2.8).

$$\% T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (2.7)$$

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (2.8)$$

Donde:

P_0 y P corresponden a la energía radiante incidente y transmitida, respectivamente.

Independientemente de la técnica de cuantificación empleada, es necesario realizar la relación de la intensidad de la radiación absorbida (A) con la concentración de la especie que se mide o analito. Para ello se emplea la Ley de Lambert-Beer que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante (b), la absorbancia (A) es directamente proporcional a la concentración (c) de acuerdo a la expresión 2.9 [33].

$$A = \varepsilon b c \quad (2.9)$$

Donde ε corresponde a la constante de proporcionalidad llamada absorptividad molar y es característica de la especie absorbente. Así, a partir de muestras de concentración conocida de la especie absorbente, se puede construir una curva de calibración representada por un gráfico de la absorbancia en función de la concentración del analito como se presenta en la Figura 2.17. A partir de la regresión lineal es posible calcular el valor de la concentración de una muestra, conociendo el valor de absorbancia.

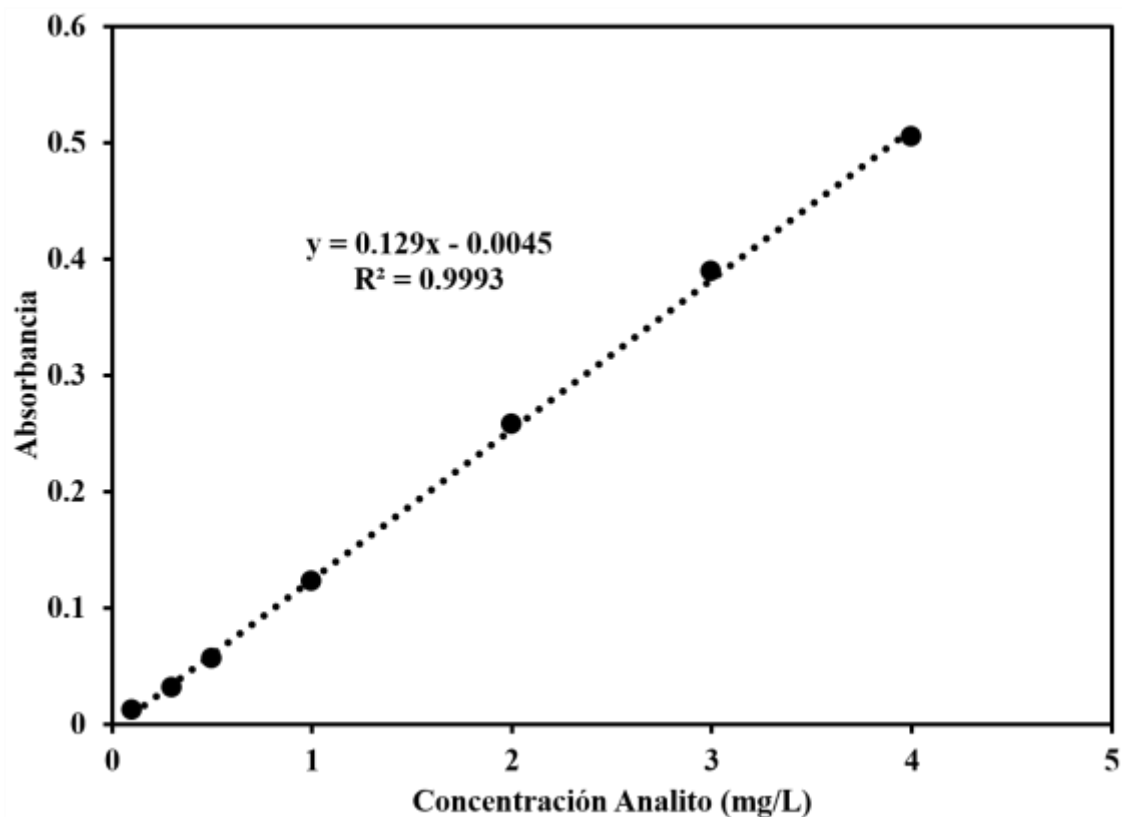


Figura 2.17. Curva de calibración para un analito

Se debe tener en cuenta que la Ley de Lambert-Beer sólo describe el comportamiento de la absorbancia en soluciones diluidas, por lo que en este sentido es una ley limitada. Con concentraciones superiores a 0.01 M, la distancia promedio entre los iones o moléculas de las especies absorbentes disminuye al punto en que cada partícula afecta la distribución de cargas (y por tanto la absorción) de las partículas vecinas. Como el grado de interacción depende de la concentración, cuando este fenómeno se presenta se observan desviaciones de la relación lineal entre la absorbancia y la concentración[27,28].

2.5 Interferencias durante la cuantificación

De acuerdo a la clasificación realizada por la IUPAC, las interferencias se clasifican en espectrales y no espectrales o químicas. En la técnica de absorción atómica se encuentran ambos tipos de interferencias. Las interferencias espectrales surgen cuando la absorción o emisión de una especie se traslapa o está tan cerca de la absorción o emisión del analito que el

monocromador no ofrece la resolución necesaria. Las interferencias químicas resultan de varios procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran la atomización del analito. A continuación, se describen las interferencias, así como la posible forma de controlarlas o eliminarlas.

2.5.1 Interferencias físicas

Se presentan cuando hay diferencias entre las características físicas tales como viscosidad o densidad entre las muestras y los estándares. Por lo que en consecuencia causa una diferencia en la respuesta registrada por el instrumento. Una de las técnicas para corregir esta interferencia es hacer coincidir la matriz ya sea agregando sustancias a los estándares para que coincidan con las características físicas de la muestra o preparando las muestras de tal manera que se elimine el efecto de la interferencia física. Esto se debe considerar para cualquier método de cuantificación empleado.

2.5.2 Interferencia de fondo

Una de las interferencias más comunes es la interferencia de fondo y se relaciona con el instrumento de medición. Ésta se debe a la presencia de especies que pueden dispersar o absorber la luz. En ambos casos, la concentración del analito será afectada. La interferencia de fondo es llamada también absorción no específica. La mayoría de los espectrómetros tienen algún tipo de corrección de fondo automático disponible. Es posible que una interferencia de fondo emita una señal incluso cuando no hay analito presente. En este caso las técnicas de corrección son:

- a) Utilizar un corrector continuo de deuterio o tungsteno. Ambos son aplicables en los diferentes tipos de flama. Los cuales pueden dar por arriba o por debajo de la corrección bajo ciertas condiciones de fondo.
- b) Utilizar un corrector Zeeman. El cual puede corregir todos los tipos de interferencias de fondo.

Una prueba rápida para determinar si se tiene interferencia de fondo es analizar una muestra con el corrector de fondo apagado y luego nuevamente con el corrector de fondo encendido. Si el resultado es comparable, no hay interferencia. Actualmente la mayoría de los espectrómetros tienen integrado el corrector de fondo Zeeman, por lo que es relativamente sencillo solucionar este tipo de interferencias[26, 27].

2.5.3 Interferencias espectrales

Esta interferencia se presenta cuando hay más de una línea de absorción para más de un elemento en el paso de la banda espectral del espectrómetro de absorción atómica, esto da la posibilidad que las lecturas sean una función de la concentración de dos elementos en lugar de uno solo. Para su eliminación se debe considerar lo siguiente:

- a) Usar una línea de longitud de onda alternativa en la cual se genera la absorción exclusiva del analito de interés.
- b) Estrechar el paso de banda espectral si el instrumento lo permite.
- c) Si se está usando una lámpara multielemental, cambiar a una lámpara monoelemental.

Cuando se trata de la medición de varios elementos contenidos en la misma muestra es importante descartarlas.

2.5.4 Interferencias de ionización

Este tipo de interferencias es particular para la técnica de absorción atómica de flama. En algunos casos la flama puede calentar demasiado la muestra de tal forma que ioniza el elemento que se esté analizando. Cuando esto ocurre algunos átomos se pueden encontrar en un estado de ionización y pueden no absorber la radiación, lo cual proporciona una respuesta reducida. Típicamente la interferencia de ionización se presenta en los elementos del grupo I (metales alcalinos como Li, Na, K, etc.) cuando se miden con flama de aire/acetileno y los del grupo II (metales alcalinotérreos como Mg, Ca, Ba, etc.) con flama de óxido nitroso/acetileno. La técnica de corrección está limitada al uso de amortiguadores de ionización que comúnmente consiste en adicionar hasta un 0.1 % de cesio o 0.2 % de potasio como cloruros dependiendo del elemento a medir, tanto en los estándares como en las muestras previo a su cuantificación.

2.5.5 Interferencias químicas

Las interferencias de este tipo son las más comunes y las más difíciles de identificar ya que no hay una reacción de por medio entre el analito y el interferente. Éstas se deben simplemente a la presencia de ciertos elementos o compuestos químicos en la matriz de la muestra que pueden disminuir o incrementar la absorbancia registrada por el equipo. Por ende, la absorbancia no se relaciona directamente con la concentración del analito con lo cual se tiene una desviación de la ley de Lambert-Beer. Para su eliminación se cuenta con las siguientes técnicas:

- a) Método de adición de estándar
- b) Compensación de matriz
- c) Modificación de la matriz con un agente liberador o supresor
- d) Uso de una flama más caliente (óxido nitroso/acetileno)

Un ejemplo típico de interferencias químicas es la formación de fosfatos refractarios en la determinación de calcio y magnesio.

Para el caso de muestras complejas donde se tiene un gran número de componentes presentes, es posible recurrir al método de adición de estándar el cual se describe a continuación.

- a) Método de adición de estándar

Es particularmente útil para analizar muestras complejas en las cuales la posibilidad de que se presenten efectos de matriz es importante. Esto se refiere a que la presencia de varios elementos o compuestos contenidos en la muestra incrementan la señal registrada durante la cuantificación de un analito lo que ofrece una información equivocada en la concentración. Por lo que se debe distinguir entre la absorbancia debida al analito y la que corresponde a la matriz (por efecto de los otros elementos). Así, en el caso de una muestra mineral, el número de elementos presentes es muy grande y resulta imposible reproducir la mezcla a partir de soluciones sintéticas. Por lo que, para considerar su efecto, se recurre a este método.

El método de adición de estándar consiste en adicionar incrementos de una solución estándar (V_s) a volúmenes idénticos de muestra (V_x) y luego diluir a un volumen fijo (V_t) y posteriormente registrar el valor de la absorbancia (A). La ecuación (2.10) corresponde a la ecuación de la recta de calibración obtenida (A con respecto a V_x) a partir de las muestras medidas como se presenta en la Figura 2.18.

$$A_{medida} = \frac{kC_x}{V_t}V_x + \frac{kV_sC_s}{V_t} \quad (2.10)$$

Donde:

A es la absorbancia medida por el equipo, V_t , V_x y V_s los volúmenes de aforo, de la muestra y del estándar empleado, respectivamente. C_x y C_s corresponden a las concentraciones de la muestra y del estándar y k es la constante de proporcionalidad.

De la ecuación (2.10), la pendiente (m) y ordenada al origen (b) se pueden expresar como:

$$m = \frac{kC_x}{V_t} \quad (2.11)$$

$$b = \frac{kV_sC_s}{V_t} \quad (2.12)$$

Tomando en cuenta que los valores de m y b son conocidos y obtenidos de la calibración, la relación b/m se puede expresar como sigue:

$$\frac{b}{m} = \frac{V_sC_s}{C_x} \quad (2.13)$$

Despejando la concentración de la muestra (C_x) de la ecuación anterior se obtiene la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{mV_sC_s}{b} \quad (2.14)$$

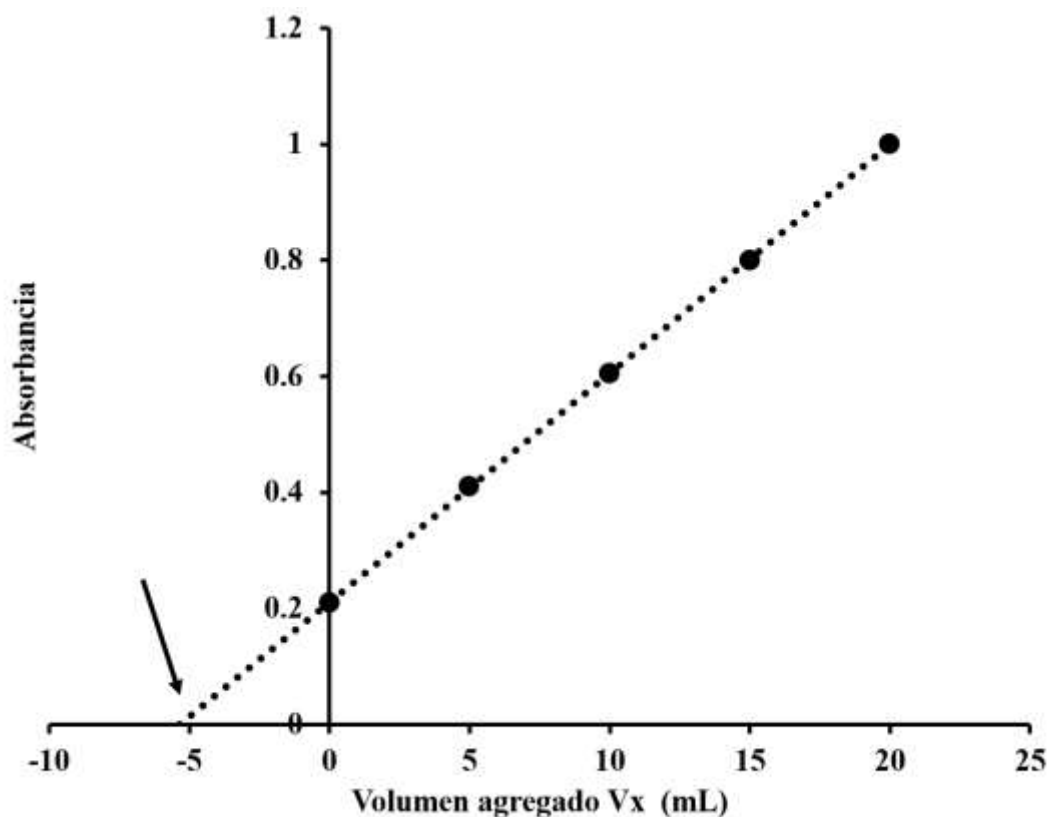


Figura 2.18 Curva de calibración con adición de estándar

Previamente se ha discutido información respecto al tratamiento de muestras minerales que contienen metales preciosos. Sin embargo, aun cuando se logre la digestión completa del mineral, existen elementos que pueden causar interferencias químicas durante la cuantificación de Au, Ag y Te tales como Fe, Cu, Si, Na y Ca entre otros. En los párrafos siguientes se discute la información en la literatura sobre este tópico que principalmente va dirigido en aislar el analito para eliminar las interferencias.

Baharun y col. [34] realizaron una investigación para minimizar la interferencia en el análisis de Au, mediante espectroscopía de absorción atómica con las técnicas de flama y horno de grafito. Realizaron la digestión abierta de dos muestras (HG y LG) utilizando 60 g de muestra mineral y 300 mL de agua regia a una temperatura aproximada de 80 °C por 7 h para cada una de ellas. Con las muestras digeridas realizaron los tres métodos propuestos: adición estándar, extracción con disolventes y precipitación de Fe (III). En el primer caso, se realizó la adición

de un volumen definido (25 mL) de muestra digerida a los estándares de calibración. En el método de extracción con disolventes se empleó dimetilisobutil cetona (DIBK) junto con cloruro de trioctilmetil amonio para extraer el oro diluido como ácido tetracloroáurico en fase orgánica y su posterior recuperación de dicha fase resultante usando ácido HCl 7.0 M. Para el método de precipitación de Fe (III), una porción de la muestra digerida fue mezclada con 5.0 mL de amoníaco y aforada con HCl al 5%. Esta mezcla se agitó hasta formación de un precipitado marrón rojizo. La solución se dejó reposar, se filtró y se ajustó a un pH de 3 - 4 con HCl antes del análisis por espectroscopía de absorción atómica (EAA). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.4, en donde se observa que con el primer método, el resultado del análisis de oro para la muestra de HG fue de 3.18 g/t mientras que para la muestra LG, este elemento no fue detectado. La concentración de oro determinada es pequeña ya que la señal fue disminuida por la matriz en la muestra, esto suele suceder cuando se emplean grandes volúmenes en la adición de estándar. En el método de extracción con disolvente y precipitación con Fe(III), las concentraciones de oro para la muestra de HG se aumentaron a 3.88 y 3.90 g/t, respectivamente. Mientras que el oro en la muestra de LG se detectó con 0.535 y 0.65 g/t. Por lo que, de acuerdo a los autores el Fe (III) necesita ser separado, siendo el método de precipitación la mejor opción para este tipo de muestras, logrando minimizar la interferencia de minerales de ganga en la medición de oro.

Tabla 2.4 Concentración de Au y Fe en las muestras analizadas HG y LG[34]

| Muestra | Elemento Determinado | Adición de Estándar (g/t) | Extracción con solventes (g/t) | Precipitación de Fe(III) (g/t) |
|----------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| HG | Au | 3.180 | 3.883 | 3.900 |
| | Fe | 4.111 | 14.24 | 2.95 |
| LG | Au | ND | 0.535 | 0.650 |
| | Fe | 58.26 | 46.06 | 3.825 |

ND = No Detectado.

Chen y col.[25] propusieron el uso de enmascarantes para eliminar la interferencia química por la presencia de elementos como Cu que impide la correcta determinación de Te. El uso de reactivos como la hidroxiquinoleína, 1-10 fenantrolina o tiourea pueden compensar el efecto de los interferentes. Los autores encontraron que con la adición de tiourea en una concentración de 0.25 % p/v es suficiente para evitar diferentes interferencias provocadas por cerca de diez elementos presentes especialmente el Cu. Los otros enmascarantes no ofrecieron efectividad relevante.

De acuerdo a lo mostrado anteriormente, se hace evidente la necesidad de proponer una estrategia de acondicionamiento de muestras minerales de matriz compleja usando una combinación de ácidos (HCl, HNO₃, HF) así como para lograr la eliminación de interferencias durante la cuantificación de los elementos Au, Ag y Te, que son parte de las problemáticas que se abordan en este trabajo de investigación.

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se muestra el diagrama de flujo con las principales etapas seguidas en este trabajo de investigación para el acondicionamiento de muestras minerales, digestión, análisis químico, evaluación de interferencias y discusión de resultados.

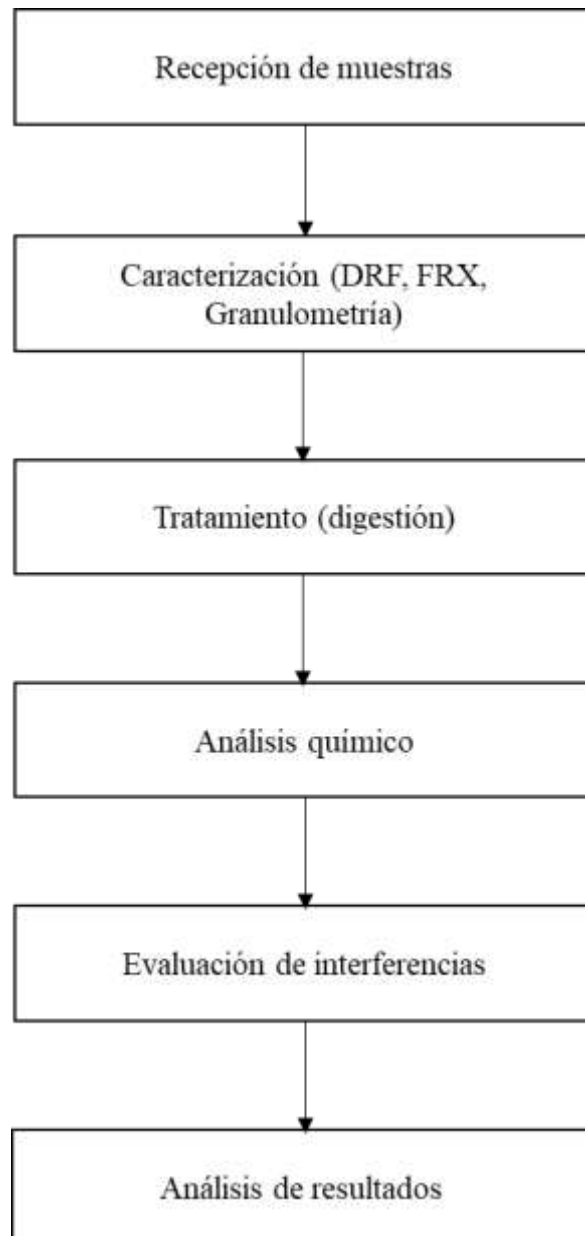


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

Antes de iniciar el tratamiento de las muestras se tuvieron en cuenta las precauciones de seguridad siguientes: utilizar equipo de protección personal, manipular los ácidos concentrados y otros reactivos dentro de la campana extractora de gases para evitar la inhalación y el contacto con la piel. Se puso particular atención en reactivos como el borohidruro de sodio ya que reacciona fuertemente con agua y ácidos liberando hidrógeno, pudiendo presentar explosión si se calienta. Las soluciones como el AR, NaBH₄ y las soluciones estándar de calibración se prepararon previamente a su uso, para evitar su deterioro, teniendo en cuenta las características de cada uno de ellos [35]. Se consideraron en todo momento las buenas prácticas de laboratorio.

3.1 Materiales y reactivos

Todos los reactivos empleados en este trabajo fueron de grado analítico y el agua utilizada en el tratamiento de las muestras y preparación de los estándares fue de calidad desionizada con una conductividad de 0.055 µS/cm y una resistencia ≤ 18.2 MΩ.cm a 25 °C.

Los ácidos concentrados usados fueron: HCl (36.5 – 38%, Química Meyer), HNO₃ (68 – 71%, Alyt) y HF (40%, Fermont). Otros reactivos empleados durante el tratamiento de las muestras fueron: H₃BO₃ (99.8%, Merck), NaBH₄ (98 %, Karal), KI (99 %, Karal) y NaOH (97 %, Karal).

Las soluciones estándar en una concentración de 1000 mg/L de Au y Ag fueron obtenidos de la marca Perkin Elmer y de Te de la marca Fluka, todos ellos certificados por el fabricante.

Todo el material empleado fue lavado previo a su uso con jabón neutro libre de fosfatos, posteriormente se sumergió en un baño de HNO₃ al 5 % por 24 horas y posterior enjuague con agua destilada.

3.2 Recepción de muestras

Las muestras que se evaluaron en el presente trabajo de investigación corresponden a muestras minerales que provienen del estado de Sonora, México. Las muestras fueron suministradas a través del Cinvestav Saltillo y se recibieron pulverizadas con la siguiente identificación:

1. Molienda en Seco
2. Molienda en Húmedo
3. Clasificación a (-140 #)
4. Clasificación a (-100 #)

En el presente trabajo las muestras se identifican solo con el número. Por lo que, los resultados serán discutidos con esta identificación.

Previamente a su utilización todas las muestras fueron secadas a una temperatura de 105°C en una mufla marca Thermo Scientific por un tiempo de 2 h para asegurar la ausencia de humedad. Una vez secas se conservaron en un desecador a temperatura ambiente hasta su uso.

3.3 Caracterización de las muestras

Las muestras minerales fueron caracterizadas respecto a su composición química y asociación además de que se determinó su distribución de tamaño de partícula, utilizando las técnicas que se describen a continuación.

3.3.1 Difracción de Rayos X

Las muestras se sometieron a análisis por Difracción de Rayos X para obtener las fases presentes, utilizando un difractómetro modelo D8 ADVANCE marca Bruker con una radiación Cu-K α , en el rango 2θ de 20° a 100° a un paso de 0.020°. La identificación de las fases fue realizada usando las diferentes tarjetas con que se cuenta en la base de datos mediante el software DIFRACT.EVA.

3.3.2 Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X

Para conocer la composición química elemental de forma semicuantitativa en las muestras minerales, se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia de Rayos X Marca Bruker, Modelo Tiger 8, utilizando la técnica de cámara con He, con un escaneo completo de las muestras.

3.3.3 Distribución de tamaño de partícula

Se obtuvo la distribución del tamaño de las partículas de las muestras, mediante el uso de un analizador de tamaño de partícula marca COULTER modelo LS-100Q con un alcance de 0.4 a 900 μm , utilizando el accesorio de polvos secos.

3.4 Tratamiento de las muestras

Las muestras previamente secas se homogenizaron para tomar una fracción representativa de cada una por cuarteo. Para todos los casos, se pesaron 0.25 ± 0.01 g de cada muestra en una balanza analítica marca OHAUS, modelo Discovery. Todas las digestiones de las muestras fueron realizadas por triplicado y se consideraron dos métodos de tratamiento: digestión abierta y mediante horno de microondas. Como muestra control o blanco de reactivos, fue sometida al mismo tratamiento de digestión una mezcla de ácidos en ausencia de muestra para todas las condiciones.

3.4.1 Digestión abierta

Para realizar la digestión de las muestras de mineral de forma abierta, se propusieron dos combinaciones de ácidos: agua regia, HCl-HNO₃ (3:1) y agua regia con ácido fluorhídrico HCl-HNO₃-HF (3:1:2), lo anterior debido a que como se mostró en el capítulo 2, el agua regia es una combinación de ácidos muy potente para la digestión de minerales auríferos, mientras que el uso del HF es necesario debido a que tiene la característica de digerir minerales con silicio.

3.4.1.1 Digestión con agua regia

La muestra pesada se colocó en un vaso de precipitado y le fueron adicionados los ácidos concentrados para formar el agua regia (6 mL de HCl y 2 mL de HNO₃), dejándose reaccionar por 15 minutos. La muestra fue calentada en una parrilla a una temperatura entre 80 - 95 °C por un tiempo de 2 horas, recuperando el nivel de la solución con más agua regia cuando así fue requerido. Al finalizar la etapa de calentamiento, se enfriaron a temperatura ambiente, se filtraron y aforaron a 25 mL con agua desionizada para su análisis.

3.4.1.2 Digestión con agua regia y ácido fluorhídrico

La muestra pesada se transfirió a un vial de plástico para la adición de AR (3mLHCl y 1mLHNO₃) agregando además 2 mL de HF. La muestra se dejó reaccionar por 15 minutos luego el vial fue cerrado y agitado eventualmente dejándolo reaccionar por 24 h a temperatura ambiente, posteriormente se adicionaron 12 mL de una solución saturada de H₃BO₃ para complejar los fluoruros libres. Después de la digestión, la muestra fue filtrada y aforada a 25 mL con agua desionizada para su análisis.

3.4.2 Digestión ácida asistida por microondas

En el tratamiento de muestras para su digestión por medio de horno de microondas, fueron empleadas diferentes combinaciones de ácidos: AR y AR con HF. A diferencia de la digestión abierta, el HF fue adicionado en diferentes proporciones para evaluar su impacto en la digestión. Una tercera combinación de ácidos fue empleada (6 mL de HNO₃ y 2 mL de HF) con el propósito de digerir la Ag presente en las muestras y verificar que ésta no se precipita cuando se utiliza el AR ya que el HCl forma parte de esta solución.

El equipo utilizado para la digestión de las muestras fue un horno de microondas marca Perkin Elmer Modelo Titan MPS que cuenta con un carrusel para 16 vasos de teflón. El equipo tiene un vaso control mediante el cual se tiene ajuste en las variables de temperatura y presión durante la digestión. Cada vaso cuenta con una tapa de teflón y un sello de ruptura como medida de seguridad del sistema. La muestra pesada (0.25 g) fue colocada dentro del vaso de teflón y le fueron adicionados los reactivos según fue requerido. Las diferentes combinaciones de ácidos empleados en la digestión asistida por microondas se presentan en la Tabla 3.1, que incluyen agua regia (tratamiento 1), agua regia con ácido fluorhídrico (tratamientos 2, 3 y 4) con volumen variable de HF y un tratamiento (5) solo con HNO₃ y HF.

Tabla 3.1 Combinación de reactivos propuestos para la digestión asistida por horno de microondas

| Tratamiento | Volumen de HCl (mL) | Volumen de HNO ₃ (mL) | Volumen de HF (mL) |
|-------------|---------------------|----------------------------------|--------------------|
| 1 | 6 | 2 | 0 |
| 2 | 6 | 2 | 1 |
| 3 | 6 | 2 | 1.5 |
| 4 | 6 | 2 | 2 |
| 5 | 0 | 10 | 2 |

Las muestras se dejaron reaccionar por 15 minutos para posteriormente cerrar los vasos con sus tapas y ser introducidos en el horno de microondas. Para establecer el método fueron consideradas las condiciones recomendadas por el fabricante[36] y el resultado previo de digestiones realizadas como servicio externo y a usuarios del laboratorio de análisis químico del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales.

El sistema fue programado con el método indicado en la Tabla 3.2, donde se incluye un tratamiento de cuatro etapas a diferentes condiciones de presión, temperatura y potencia del equipo para una duración total de 66 min.

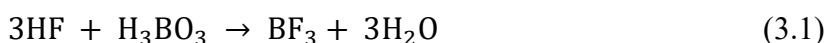
Tabla 3.2 Método de digestión de muestras minerales en el horno de digestión de microondas

| Etapas | Temperatura (°C) | Presión (bar) | Tiempo de la rampa (min) | Tiempo de permanencia (min) | Potencia (%) |
|--------|------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|--------------|
| 1 | 150 | 20 | 10 | 10 | 25 |
| 2 | 200 | 30 | 10 | 10 | 50 |
| 3 | 170 | 25 | 5 | 10 | 30 |
| 4 | 50 | 25 | 1 | 10 | 0 |

Al concluir el método establecido, se abrió el horno de microondas para extraer los vasos y dejarlos enfriar a temperatura ambiente en la campana de extracción. Una vez que los vasos alcanzaron temperatura ambiente se abrieron cuidadosamente para la liberación de los vapores

remanentes. Las muestras digeridas fueron filtradas (cuando fue necesario) y aforadas a 25 mL con agua desionizada.

Solo para las muestras tratadas con HF, fue empleado un método de complejación. El proceso de complejación se realiza con el objetivo de neutralizar los fluoruros libres, evitando así los posibles daños al instrumento utilizado para el análisis. La reacción que se lleva a cabo en dicho proceso de complejación se indica a continuación[37].



Este se realizó posterior al tratamiento ácido adicionando a cada vaso 6 mL de una solución saturada de H_3BO_3 por cada mL de HF utilizado. Se dejaron reaccionar por 15 minutos para ser nuevamente tapados e introducidos al horno de microondas. En la complejación se utilizó un segundo método para programar el horno de microondas, los valores asignados a las variables se presentan en la Tabla 3.3. Como se muestra es un método en dos etapas con una duración de 31 min.

Tabla 3.3 Método para la complejación de fluoruros

| Etapa | Temperatura (°C) | Presión (bar) | Rampa (min) | Tiempo de permanencia (min) | Potencia (%) |
|-------|---------------------|------------------|----------------|--------------------------------|-----------------|
| 1 | 150 | 25 | 10 | 10 | 25 |
| 2 | 50 | 25 | 1 | 10 | 0 |

Al finalizar el método, se abrió el horno de microondas para extraer los vasos y dejarlos enfriar hasta temperatura ambiente en la campana de extracción. Finalmente, los vasos se abrieron cuidadosamente para transferir las muestras complejadas en matraces volumétricos de 25 mL y aforados con agua desionizada.

3.5 Análisis químico cuantitativo

El análisis de las muestras digeridas para su cuantificación fue realizado por varias técnicas. Para Au, Ag y Te se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción atómica con flama (EAA-F), para la cuantificación de Te, fueron empleadas además las técnicas de espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas, (MS-EAS), espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros (EAA-GH) y espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis).

Para cada caso fue requerida la preparación de soluciones estándar en concentraciones adecuadas. Los estándares para la calibración de los espectrómetros se prepararon a partir de estándares certificados de Au, Ag y Te de 1000 mg/L, utilizando la siguiente fórmula para su preparación:

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} \quad (3.2)$$

Donde:

V_1 es el volumen requerido del estándar patrón certificado, C_1 es la concentración del estándar patrón certificado (mg/L), C_2 es la concentración del estándar (mg/L) y V_2 es el volumen del estándar a preparar para calibrar el equipo de medición. Para los estándares, fue empleado un medio diluyente acorde al medio de digestión.

Para la calibración, las diferentes soluciones estándares fueron medidas en orden creciente de concentración. La señal registrada por el equipo (absorbancia) fue graficada en función de la concentración de la solución estándar. De la regresión lineal de los datos, fue obtenida una línea recta de la forma $y=mx+b$, a partir de la cual, la absorbancia de la muestra fue relacionada con una concentración de acuerdo al rango lineal establecido por la Ley de Lambert-Beer.

3.5.1 Espectroscopía de absorción atómica (EAA-F)

Para cuantificar la concentración de los elementos Au y Ag, en las muestras se utilizó un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer Modelo 3100, mientras que en las mediciones de Te, fue empleado un equipo Perkin-Elmer AAnalyst 200 (Laboratorio de

Análisis Químico de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química). En la medición fue empleada una combinación de aire-acetileno como oxidante y combustible, respectivamente, a las condiciones de flujo y presión indicadas en la Tabla 3.4. Los flujos se emplearon en una relación 1:2 de oxidante a combustible.

Tabla 3.4 Condiciones de presión y flujo del aire y acetileno empleados para EAA-F

| Condiciones para el gas oxidante (Aire) | | Condiciones para el gas combustible (Acetileno) | |
|--|---------------|--|---------------|
| Presión (psi) | Flujo (L/min) | Presión (psi) | Flujo (L/min) |
| 60 | 2 | 15 | 4 |

El espectrómetro fue ajustado a las condiciones recomendadas para realizar el análisis de cada elemento que se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Condiciones recomendadas para la cuantificación elemental[38]

| Elemento | Longitud de onda (nm) | Ancho de rendija (nm) | Corriente (mA) | Energía de la lámpara | Tiempo de calentamiento de la lámpara (min) |
|----------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|---|
| Au | 242.8 | 0.7 | 15 | 40 | 15 |
| Ag | 328.1 | 0.7 | 15 | 56 | 15 |
| Te | 214.3 | 0.2 | 15 | 43 | 15 |
| Cu | 324.8 | 0.7 | 25 | 64 | 15 |
| Fe | 248.3 | 0.7 | 30 | 50 | 15 |
| Ca | 422.7 | 0.7 | 25 | 66 | 15 |
| Na | 589 | 0.7 | 12 | 55 | 15 |

3.5.2 Espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros (EAA-GH)

Para la medición del Te se usó un sistema MHS 15 (Mercury Hydride System) acoplado a un equipo AAnalyst 200 (Perkin-Elmer), (laboratorio de Análisis Químico del Posgrado de Ingeniería Química de la UMSNH). Las condiciones de trabajo instrumentales se ajustaron de acuerdo a las recomendadas por el fabricante del equipo [39], las cuales se presentan en la Tabla 3.6. La técnica consiste en la reacción de la muestra para generar el hidruro y su posterior arrastre con argón hasta la celda de medición y detección.

Tabla 3.6 Condiciones de trabajo para EAA-GH[30]

| Condición | Valor |
|------------------------------|-----------------|
| Longitud de onda (nm) | 214.3 |
| Flujo del oxidante (L/min) | 10 |
| Flujo del acetileno (L/min) | 3.3 |
| Gas portador Ar (mL/min) | 300 |
| Presión interna de Ar (psi) | 30 |
| Corriente de la lámpara (mA) | 15 |
| Tiempo de retardo (s) | 10 |
| Tiempo de análisis (s) | 30 |
| Tiempo de purga (s) | 50 |
| Tipo de señal | Altura del pico |

Para la formación del hidruro, se preparó una solución de NaOH al 1 %, otra solución de NaBH₄ pesando 15 g que se disolvieron con la solución de NaOH al 1 % y una solución de HCl al 15 % preparada por dilución con agua desionizada[40].

La preparación del equipo se inició colocando y encendiendo la lámpara de Te, posteriormente colocando la celda de cuarzo sobre el quemador para alinearla de tal forma que el haz proveniente de la lámpara pasara libremente a través de ella, se colocó el matraz de reacción con 10 mL de la solución estándar o en su caso la solución a analizar y en el depósito se colocó la solución de NaBH₄, por último se conectó el generador de hidruros a la celda de cuarzo como se muestra en la Figura 2.12

La celda de cuarzo fue calentada con una flama de aire-acetileno de acuerdo a los flujos indicados en la Tabla 3.6. Posteriormente se adicionó la solución de NaBH₄ necesaria para hacer reaccionar y generar el hidruro del Te contenido y llevado a la celda de cuarzo mediante el gas Ar, llevándose a cabo las reacciones sucesivas previamente indicadas (2.4, 2.5, y 2.6).

Una vez generado el hidruro, el flujo de argón arrastra el producto de la reacción a la celda de cuarzo y se registra la medida de absorbancia indicada mediante la altura de una curva con lo cual se realiza la calibración y cuantificación del elemento. Es muy importante indicar que el hidruro generado por esta técnica solo puede ser formado a partir de Te en un estado de oxidación (IV), por lo que de existir Te(VI) o una combinación de ambos, la muestra debe ser pre-reducida en un medio de HCl 4 M, calentada a una temperatura cercana a la ebullición por un tiempo de 90 min. Una vez reducida la muestra se mide lo antes posible para evitar la reoxidación de Te(IV) [30].

3.5.3 Espectroscopía de emisión atómica con plasma de microondas (MS-EAS)

Para la cuantificación de Te por esta técnica fue empleado un equipo marca Agilent modelo 4100 MP–AES (instalado en el laboratorio de análisis químico de la Facultad de Ciencias de Físico Matemáticas de la UMSNH). Este equipo utiliza nitrógeno para desolvatar, atomizar y excitar los átomos de la muestra líquida que se han nebulizado en ella. Para la calibración del equipo se consideraron 3 estándares a diferentes concentraciones (1, 2 y 3 mg/L). Todas las

muestras fueron diluidas utilizando agua desionizada con un factor de 10, con el objetivo de disminuir la elevada acidez del medio de digestión y la cantidad de Ca presente en las muestras, con lo cual las muestras estuvieron en condiciones para su cuantificación en el espectrómetro.

3.5.4 Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)

Para las mediciones por esta técnica, fue empleado un equipo Lambda 25 (Perkin-Elmer) con un sistema de doble haz en un rango de 1100 a 190 nm. Las muestras fueron colocadas en celdas de cuarzo de paso óptico de 1 cm para su medición. Se siguió el método reportado por Johnson y col.[40] en donde el Te(IV) contenido en la muestra se hace reaccionar con KI en medio de HCl para formar un complejo de yodotelurito (color amarillo) que absorbe a 335 y 285 nm. La absorbancia del complejo de yodotelurito a la longitud de onda de 335 nm sigue la ley de Lambert-Beer en un rango de concentración de 0.2 a 2 mg/L de Te. El acondicionamiento de las muestras y estándares, se realizó agregando 5 mL de HCl 2 M y 10 mL de KI 2 M, dejándose reaccionar por un tiempo de 10 min para obtener la formación del complejo de yodotelurito, y posteriormente se obtuvo el espectro correspondiente y la absorbancia.

3.5.5 Cálculo de la concentración de los elementos en las muestras

El contenido de cada uno de los elementos cuantificados (Au, Ag, Te) en las muestras, se calculó en g/t de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Au, Ag o Te} \left(\frac{\text{g}}{\text{t}} \right) = \frac{\left(\text{Concentration Au, } \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right) (\text{Volumen del matraz aforado, mL})}{\text{Peso de la muestra, g}} \quad (3.3)$$

En donde fue necesaria realizar alguna dilución, se multiplicó por el factor de dilución, el cual se calcula dividiendo el volumen al cual se diluye entre la alícuota tomada de la muestra a diluir, quedando la fórmula como se indica a continuación:

$$\text{Au, Ag o Te} \left(\frac{\text{g}}{\text{t}} \right) = \frac{\left(\text{Concentration Au, } \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right) (\text{Volumen del matraz aforado, mL}) (\text{Factor de dilución})}{\text{Peso de la muestra, g}} \quad (3.4)$$

3.5.6 Termodinámica de la digestión de Au, Ag y Te

Para hacer una estimación de las funciones termodinámicas (ΔH y ΔG) fue realizado el cálculo mediante el software FactSage® 7.1 considerando la reacción de los elementos Au, Ag, Te y Si con HCl, HNO₃ y HF. El software además permite encontrar cuales son los productos más probables y su fracción molar. Para el cálculo fueron consideradas las condiciones de 25°C y 1 atm.

3.6 Evaluación de interferencias

Para evaluar las interferencias que se pudieran presentar durante el análisis de las muestras minerales, primero fueron comparadas las líneas espectrales de cada uno de los elementos mayoritarios en las muestras, para asegurar que ninguna de las longitudes de onda primarias de los elementos de interés y mayoritarios interfirieran entre sí.

Para identificar las interferencias de matriz, fue empleado el método de adición de estándar, que consistió en preparar una serie de muestras estándar a las que les fue adicionada una cantidad constante de muestra para posteriormente aforarse y cuantificar el elemento de interés (Au y Te). Las soluciones se prepararon con 2.5, 5 y 9 mL de muestra en cada caso. Finalmente las muestras reacondicionadas fueron cuantificadas por espectroscopía de absorción atómica de flama.

Para evaluar las interferencias químicas con el Au y Te, se prepararon soluciones sintéticas a diferentes concentraciones agregando los elementos interferentes. El efecto de las interferencias químicas fue analizado en muestras binarias: Au-Cu, Au-Fe, Au-Si, Au-Te, y Te-Si, Te-Ca, Te-Na. Los resultados fueron comparados con los obtenidos para Au y Te en ausencia de estos elementos.

También se utilizaron supresores como la tiourea (J. T. Baker) y L-Cisteína (Sigma-Aldrich) de acuerdo a lo citado por Yu-Wei Chen y col. [25] para evaluar las interferencias en la medición de Te. Ambos reactivos fueron empleados en una concentración de 0.25% p/v que fue adicionado en polvo a la muestra 1. Posteriormente las muestras fueron medidas por absorción atómica de flama como se describió anteriormente.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos primeramente de la caracterización de las muestras por Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X y distribución de tamaño de partícula. Posteriormente se analiza el tratamiento de las muestras por digestión y cuantificación de los elementos de interés Au, Ag y Te, este último cuantificándose por diferentes técnicas. Se analizan también los resultados de las interferencias espectrales, de matriz y químicas a partir de soluciones sintéticas (Au, Te, Si, Cu, Fe, Ca, Na), el método de adición de estándar y el efecto de la adición de supresores.

4.1 Caracterización de las muestras.

Una parte importante de este trabajo fue la caracterización de las muestras ya que ofrece información pertinente que permite proponer un método de digestión.

En la Figura 4.1 se presentan los difractogramas de cada una de las muestras minerales, de acuerdo a la asignación de número de muestra: 1. Molienda en Seco, 2. Molienda en Húmedo, 3. Clasificación a (-140 #) y 4. Clasificación a (-100 #), tal como fue descrito en la sección 3.2.

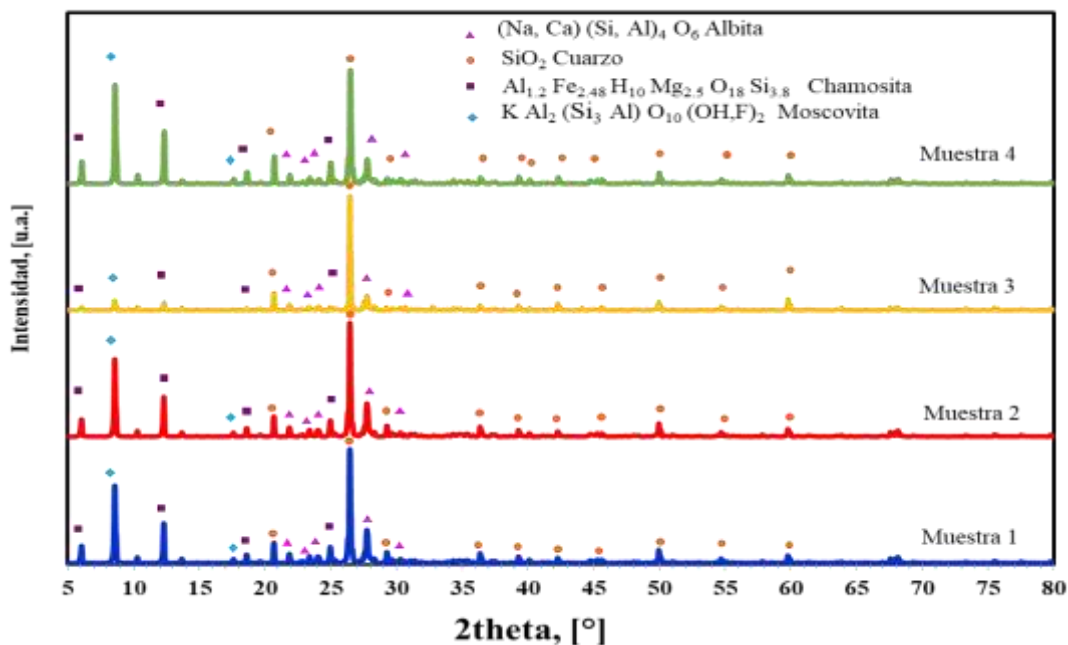


Figura 4.1 Difractogramas de Rayos X de las cuatro muestras de mineral

En los difractogramas se aprecia que todas las muestras contienen $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_6$ albita (COD 9001631), SiO_2 cuarzo (COD 2100188), $\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{2.48}\text{H}_{10}\text{Mg}_{2.5}\text{O}_{18}\text{Si}_{3.8}$ chamosita (COD 9009233) y $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ moscovita (COD 1100014). Estas especies se encuentran asociadas a silicio y no se observaron picos atribuidos a Au, Ag libres o asociados a Te, debido a que la cantidad presente de este tipo de especies se encuentra por debajo de la sensibilidad del equipo. Sin embargo, se observa que en el caso de la muestra 3 la intensidad de especies como albita y chamosita, disminuyen lo que es indicativo de que se encuentran en menor proporción con respecto a las otras muestras minerales.

En el análisis químico realizado a las muestras minerales por espectroscopía de fluorescencia de Rayos X, se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 4.1. De acuerdo a los resultados, se observa un alto porcentaje de Si (mayor al 40%). El contenido de Fe se encuentra en un rango entre 19-21%, el cual se relaciona con la presencia de la chamosita, como se presentó en los difractogramas de la Figura 4.1. El Ca se encuentra en un porcentaje cercano a 10% y se relaciona con la albita. Otros elementos como el K se encuentran en la moscovita, Mg en chamosita y Al además en la albita. Se encontraron elementos minoritarios como Ti, P, Ba, Mn y S cuyo contenido es inferior al 1% en todas las muestras. El Au, Ag y Te no se detectaron debido a que a pesar de que el espectrómetro de FRX tiene una sensibilidad para cuantificar elementos presentes del orden de 100 g/t, esto solo ocurre cuando se trata de pastillas fundidas y no para el caso de polvos en el que la sensibilidad puede verse disminuida. Elementos como Ni, Zr, Cl y V no fueron detectados en algunas muestras por lo que se reportan como no detectados por este equipo (ND).

En la Figura 4.2 se muestra una gráfica de volumen expresado en porcentaje (%) con respecto al diámetro de partícula (μm). Se puede notar que la muestra 1, obtenida de una molienda en seco tiene una distribución multimodal. Las muestras 2 y 3 presentan una distribución trimodal y la muestra 4 obtenida de la clasificación con malla 140 presenta una tendencia a tener una distribución Gaussiana. Es importante hacer notar que en todas las muestras minerales, el tamaño máximo de partícula es de 50 μm .

En la Figura 4.3 se presenta el acumulado del diámetro de partícula de donde se obtiene el d_{80} y su valor representa el diámetro máximo que tiene el 80 % de las partículas en la muestra.

Tabla 4.1 Resultados del análisis químico mediante espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X

| Elemento | Concentración elemental en (%) | | | |
|----------|--------------------------------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Si | 42.556 | 45.597 | 45.468 | 42.336 |
| Fe | 21.278 | 21.298 | 19.986 | 21.818 |
| Al | 10.787 | 10.165 | 8.994 | 10.709 |
| Ca | 10.886 | 9.652 | 12.091 | 10.911 |
| K | 6.948 | 6.544 | 5.666 | 6.826 |
| Mg | 2.029 | 1.878 | 1.859 | 2.292 |
| Ti | 1.781 | 1.501 | 1.749 | 1.611 |
| Na | 1.395 | 1.510 | 1.739 | 1.276 |
| P | 0.990 | 0.910 | 0.895 | 1.073 |
| Ba | 0.431 | 0.000 | 0.358 | 0.000 |
| Mn | 0.338 | 0.344 | 0.297 | 0.365 |
| S | 0.188 | 0.177 | 0.418 | 0.247 |
| Sr | 0.148 | 0.136 | 0.163 | 0.144 |
| Pb | 0.082 | 0.000 | 0.000 | 0.058 |
| Zn | 0.062 | 0.050 | 0.048 | 0.078 |
| Cr | 0.056 | 0.033 | 0.044 | 0.103 |
| Cu | 0.045 | 0.029 | 0.034 | 0.000 |
| Rb | 0.041 | 0.04 | 0.025 | 0.036 |
| Ni | 0.027 | ND | ND | 0.038 |
| Zr | ND | 0.073 | 0.168 | 0.078 |
| Cl | ND | ND | ND | ND |
| V | ND | 0.064 | ND | ND |

ND = no detectado

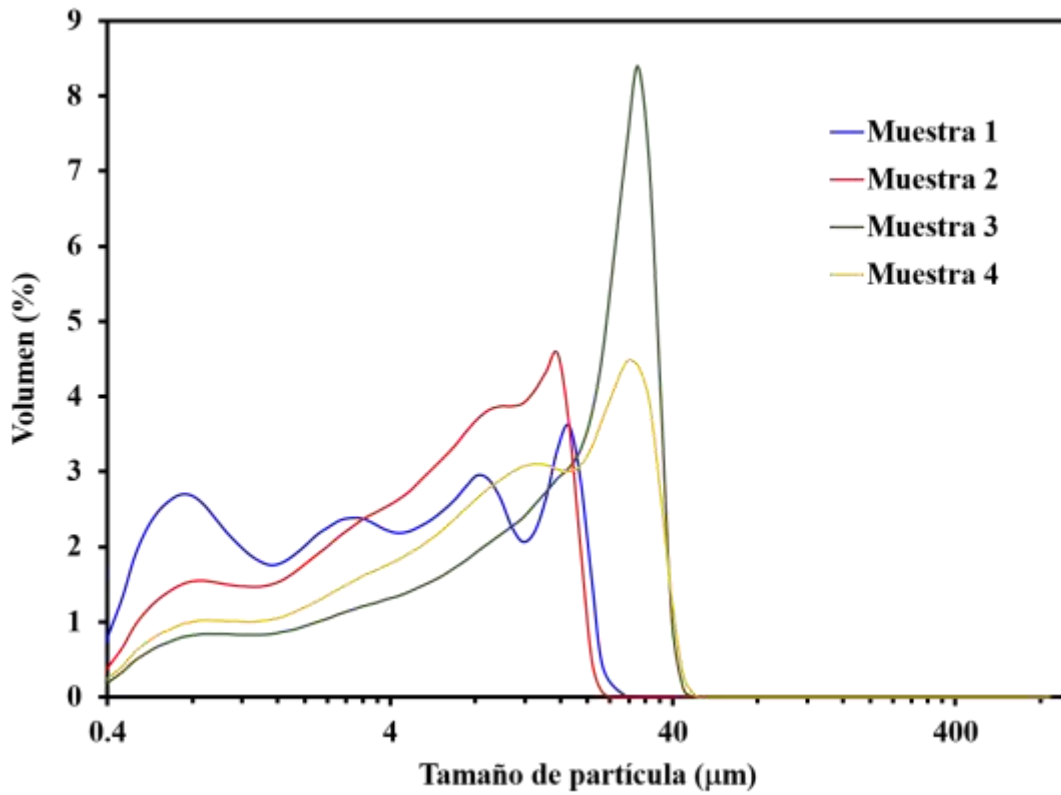


Figura 4.2 Distribución tamaño de partícula de las muestras minerales

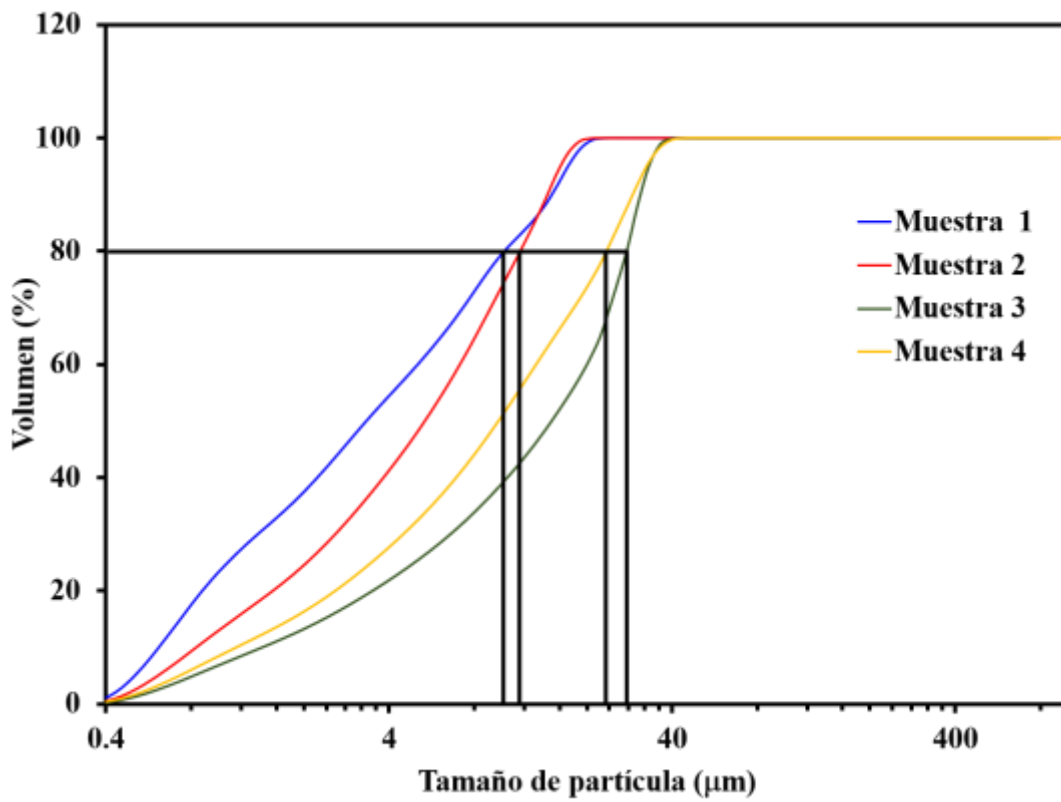


Figura 4.3 Porciento volumen acumulado del tamaño de partícula

En la Tabla 4.2 se presenta el valor del d_{80} para cada una de las muestras, obtenido del gráfico de la Figura 4.3 trazando una línea horizontal a 80 % del volumen que intercepta con cada curva para luego seguir la línea vertical al eje X en donde se obtiene el valor. La muestra 1 (molienda en seco) tiene un d_{80} de 11.21 μm , mientras que para la muestra 4, tiene un tamaño de 30.31 μm .

Tabla 4.2 Tamaño de partícula d_{80} , μm de las muestras minerales

| Muestra | d_{80} , μm |
|---------|--------------------------|
| 1 | 11.21 |
| 2 | 13.73 |
| 3 | 25.7 |
| 4 | 30.31 |

De acuerdo con lo reportado por Wang y col.[16], en la digestión de muestras minerales indican que se debe asegurar que el tamaño de partícula sea inferior a 74 μm (malla 200), para evitar el “efecto nugget”. Con lo anterior, las muestras minerales evaluadas en este trabajo y los resultados del análisis granulométrico, tienen un tamaño apropiado para su digestión por lo que no requieren de un tratamiento adicional.

4.2 Tratamiento de muestras por digestión y cuantificación de Au y Ag

Para el tratamiento de las muestras minerales, fueron propuestos dos métodos: digestión abierta y digestión asistida con horno de microondas. Además, se evaluaron tres medios de digestión siendo agua regia (AR), agua regia en combinación con ácido fluorhídrico (AR+HF) y ácido nítrico en combinación con ácido fluorhídrico ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) siendo este medio específico para la digestión de Ag.

En cuanto a la digestión abierta, se empleó agua regia (AR) con calentamiento y agua regia más 2 mL de HF sin calentamiento (AR+ 2 mL HF). Como se observa en la Figura 4.4, en los dos casos a) y b) solo se obtuvieron digestiones parciales y las muestras que presentaron una mayor digestión son en las que se utilizó el agua regia combinada con HF siendo este último el que promueve la destrucción de la matriz de cuarzo, chamosita, moscovita y albita. Resultados similares de digestiones parciales fueron obtenidos por varios autores quienes investigaron que la digestión de minerales que contienen metales preciosos con medios ácidos como HCl y HNO₃ es incompleta [14–16, 41] y esto se relaciona con que estos ácidos promueven la disolución de los metales preciosos pero no logran la destrucción total de la matriz.

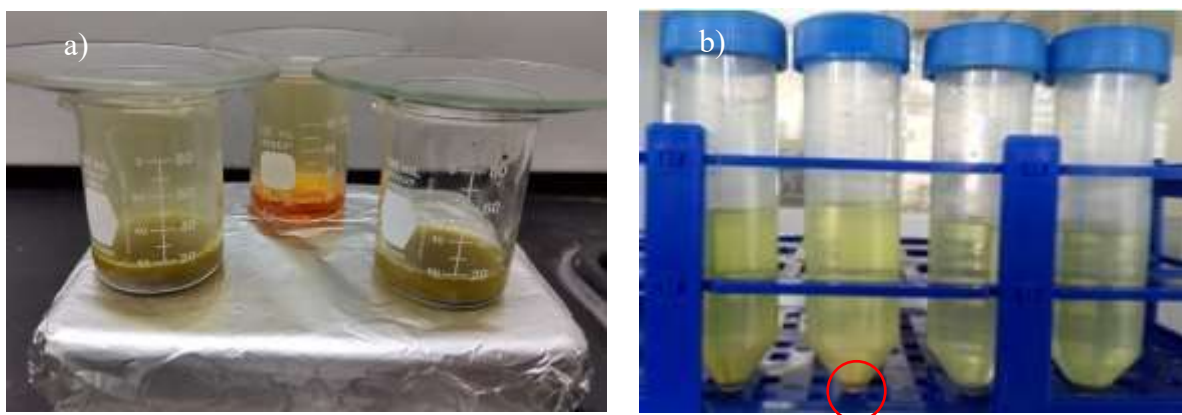


Figura 4.4 a) AR + calentamiento, b) Digestión abierta con AR+ HF

El resultado obtenido de la cuantificación de Au mediante espectroscopía de absorción atómica de flama se presenta en la Figura 4.5. El Au cuantificado en la digestión abierta con AR en todas las muestras fue del orden de 9.00 g/t. Como se mencionó anteriormente, parte de la muestra no se logró disolver por completo permaneciendo un residuo sólido por lo que el agua regia no es suficientemente reactiva para destruir la matriz de la muestra mineral. Con ello, se asume que la cantidad cuantificada de Au solo corresponde al Au que se encuentra en forma libre en las muestras y no diseminado.

Como se mostró en la caracterización por difracción de Rayos X mostrada en la Figura 4.1, las especies presentes en las muestras se encuentran asociadas al Si. De acuerdo a Balcerzak[41],

el uso del HF en el medio de digestión favorece la disolución de silicatos presentes en muestras minerales. Por lo que fue agregado HF para las siguientes digestiones realizadas.

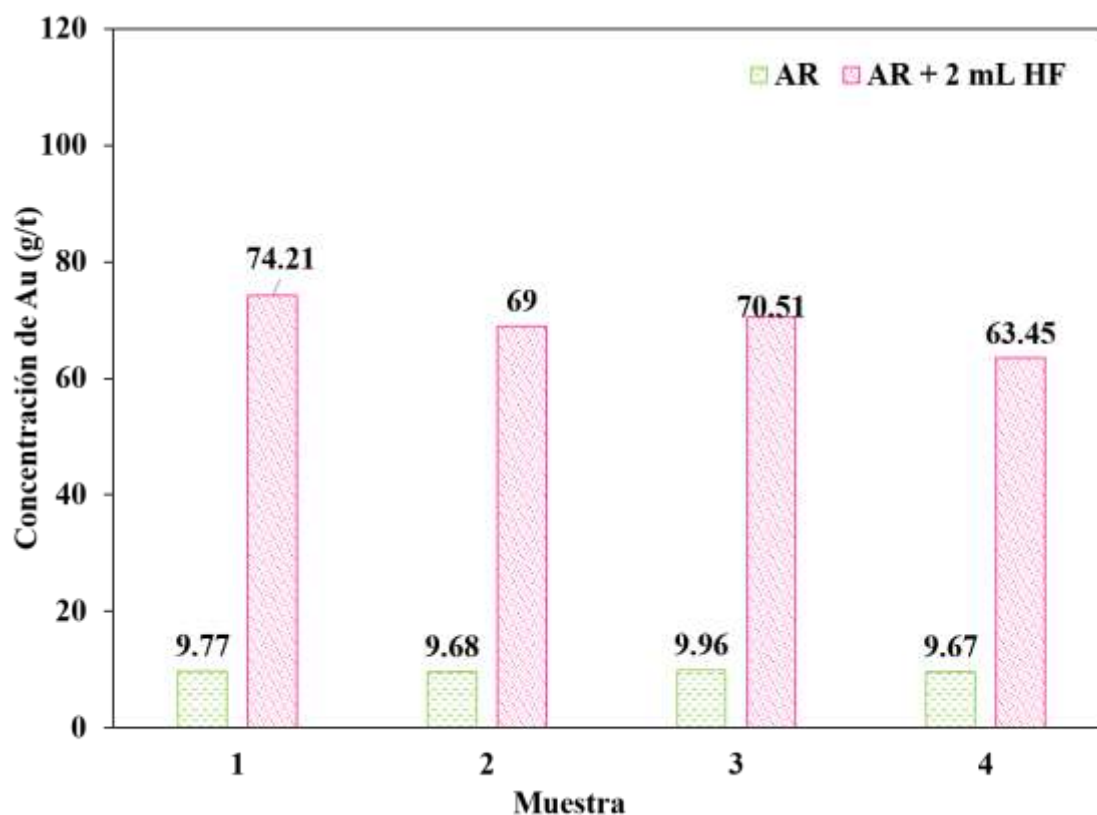


Figura 4.5 Cuantificación de Au con digestión abierta con AR y AR+ 2 mL HF

Los resultados mostraron que, al utilizar el HF la digestión del mineral aumentó, cuantificándose cantidades entre 63.45 y 74.21 g/t de Au. Este resultado confirma que el Au, se encuentran como macro y micro inclusiones en silicatos. En todos los casos las digestiones fueron parciales por lo que el resultado no representa la cantidad total de Au contenido en las muestras. Respecto a Ag, en ambos medios propuestos AR y AR + 2 mL HF, no fue detectado su contenido.

Debido a que la digestión abierta no fue completa, se propuso el uso de un digestor por microondas ya que este tipo de sistemas permite someter las muestras minerales a más altas y controladas condiciones de temperatura y presión. Además ofrece ventajas como menor tiempo

de digestión y limita las pérdidas de especies volátiles durante la digestión como lo indica Haque[42].

Al realizar la digestión de las muestras asistida con microondas y de acuerdo a los medios de digestión utilizados se observaron digestiones parciales en algunas de las muestras. En la Figura 4.6 se aprecian las muestras digeridas de las diferentes combinaciones de reactivos propuestos, a) AR; b) AR + 1 mL HF; c) AR + 1.5 mL HF y d) AR + 2 mL HF, siendo esta última combinación la que permitió la digestión total. La Figura 4.6 e), presenta una serie de muestras con digestión completa.



Figura 4.6 Digestión asistida mediante horno de microondas: a) AR, b) AR + 1 mL HF, c) AR + 1.5 mL HF, d) AR + 2 mL HF y e) serie de muestras con digestión completa

El resultado de la cuantificación de Au, obtenido con el espectrómetro de absorción atómica de flama, se presenta en la Figura 4.7. El Au cuantificado en las digestiones mediante horno de microondas con AR, es superior a 76.00 g/t. En contraste de este resultado con el obtenido en una digestión abierta, indica que el uso del horno de microondas para el tratamiento de muestra es más eficiente con lo que las muestras se pueden digerir más rápido por efecto del calentamiento de las moléculas[18]. Por otro lado, en relación a las digestiones usando AR con diferentes cantidades de HF (1, 1.5 y 2 mL), se observa que la concentración de Au tiene una tendencia a aumentar, obteniéndose las concentraciones máximas al utilizar la combinación de AR + 2 mL HF que son del orden de 100 g/t. El contenido de Au en las muestras es superior al encontrado usando AR aún con el horno de microondas. El efecto del HF se encuentra

relacionado con la matriz de la muestra, ya que como se mostró en la caracterización, es rica en cuarzo (SiO_2) y otras especies asociadas al Si, siendo indispensable el uso de este ácido para la digestión completa[43]. Este resultado, permite constatar que gran parte del Au presente en la muestra se encuentra como microinclusiones en una matriz de silicatos, de tal modo que, al disolver el cuarzo presente en el mineral, todo el Au queda liberado y es posible disolverlo por la acción del agua regia.

En relación con el tamaño de partícula (d_{80}) se observa que, al disminuir el tamaño de las partículas de las muestras minerales, se tiene solo un ligero incremento en la cantidad de Au cuantificada, siendo el valor máximo de 103 g/t. Esto comprueba que para estas muestras minerales el "efecto nugget" no se presenta. Esto concuerda con lo reportado por algunos autores, quienes evidenciaron que cuando el diámetro de partícula es menor a 75 μm (malla 200), este efecto no es significativo [16, 17].

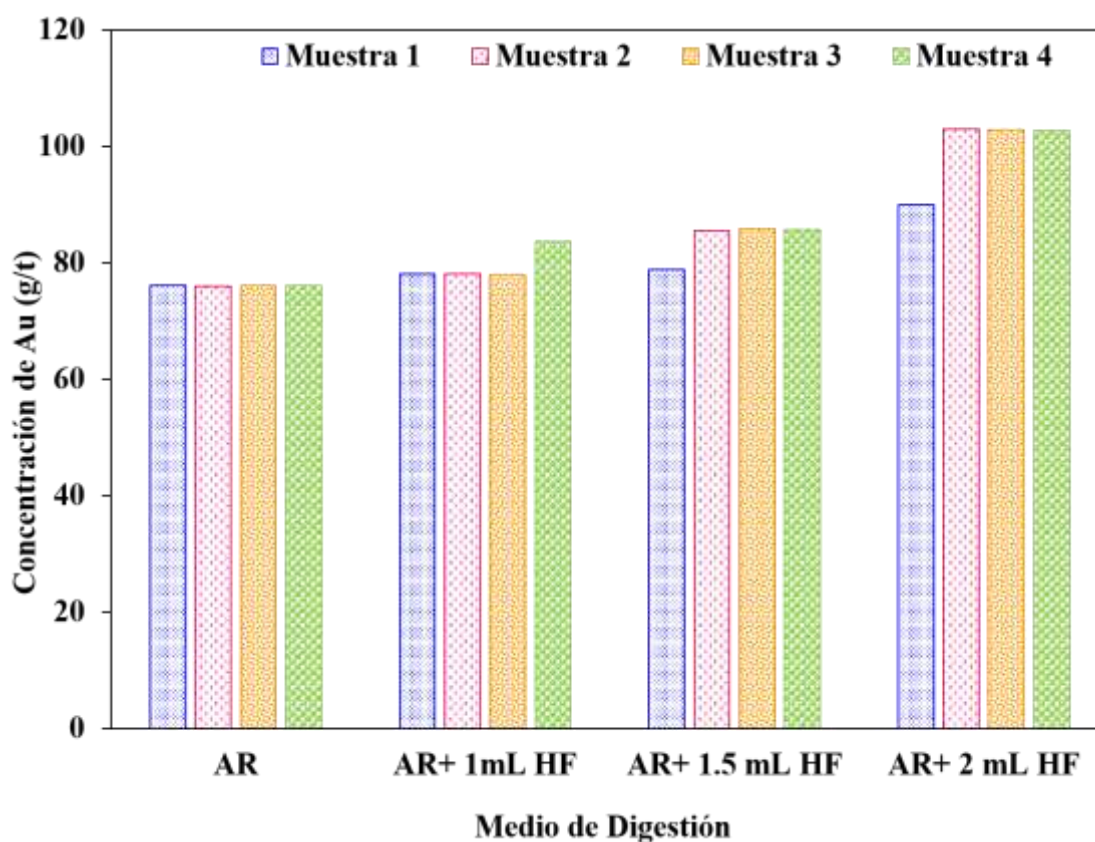


Figura 4.7 Cuantificación de Au con digestión asistida mediante horno de microondas con (AR) y (AR+HF en varias cantidades)

En la Figura 4.8 se presenta el efecto del tiempo de reposo de la muestra después de la digestión en donde se observa que la cantidad de Au cuantificada aumenta ligeramente en función del tiempo, hasta llegar a estabilizarse a las 24 horas. Por lo que la cuantificación de los elementos de interés se realizó después de este tiempo de haber logrado la digestión. Esto se debe a que después de la digestión algunas partículas remanentes siguen reaccionando por lo que se debe asegurar que se alcanza el equilibrio en la muestra digerida, es decir la concentración ya no cambia, como ocurre a partir de las 24 horas.

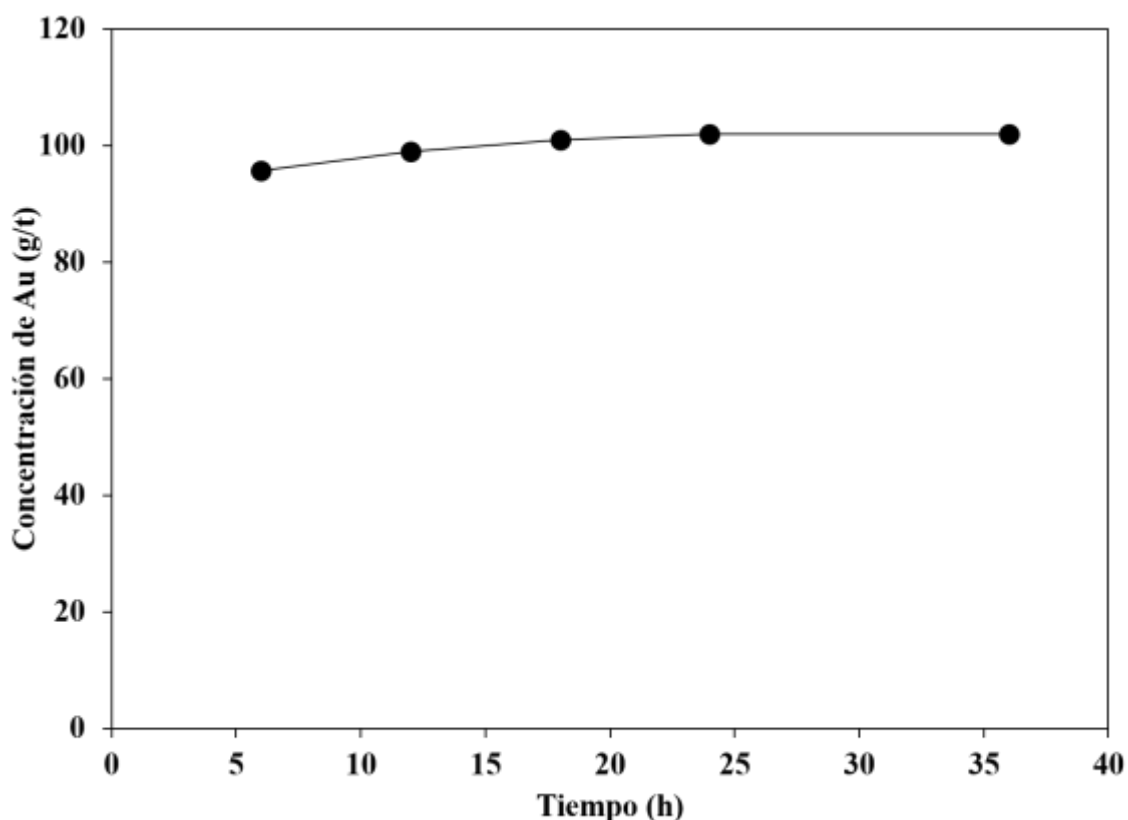


Figura 4.8 Cinética de estabilidad de la muestra 3 después de la digestión para la cuantificación de Au

En cuanto al contenido de Ag, debido a que no había sido detectada en ninguna de las digestiones anteriores, se propuso realizar la digestión usando ácido nítrico y 2 mL HF. Con ello, se aseguró que la plata no se precipitara en forma de AgCl por la presencia del HCl mientras que con el HF se ataca el cuarzo. Al concluir el proceso de la digestión, se observó

que la digestión fue parcial, por lo que la solución fue filtrada y aforada para su cuantificación de Ag y Au. El resultado del análisis que se muestra en la Tabla 4.3, donde se observa que nuevamente la plata no fue detectada, lo cual corrobora que las muestras del mineral pueden contener cantidades muy pequeñas de Ag y no fue posible su detección. Respecto al Au, se cuantificó en un rango de 48.81 y 55.78 g/t, lo cual es inferior al contenido que se obtuvo usando AR+2mL HF. Esto permite comprobar que la digestión de minerales con metales preciosos debe ser realizada con agua regia para obtener una mejor recuperación de Au.

Tabla 4.3 Cuantificación de Ag y Au en muestras digeridas con HNO₃ + 2 mL HF

| Muestra | Concentración Ag (g/t) | Concentración Au (g/t) |
|---------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | ND | 51.10 |
| 2 | ND | 55.45 |
| 3 | ND | 48.81 |
| 4 | ND | 55.78 |

Respecto al análisis termodinámico realizado con el software FactSage® 7.1 fue considerado que los elementos puros reaccionan con el medio ácido. Así para la reacción de digestión de Au se propuso que 1 mol de Au reacciona con 3 de HCl, 1 de HNO₃ y 2 de HF. Los resultados obtenidos se encuentran en el Anexo 1. Para una mejor discusión, fueron seleccionados los resultados más relevantes que son presentados en la Tabla 4.4. Como se observa, se generan productos de reacción en tres fases: gas, líquida y sólida. En la fase líquida que corresponde a la muestra digerida, se obtiene el complejo AuCl₄⁻ además de H₂O y otras especies ácidas. Por otra parte, en la fase sólida queda Au sin reaccionar y esto se debe a que la proporción de este metal con respecto al medio ácido es grande a diferencia de la digestión de muestras minerales, donde la cantidad de Au es muy pequeña (del orden de g/t) con respecto a la cantidad de ácidos. La especie obtenida de AuCl₄⁻ en fase acuosa, concuerda con la reacción (2.1) propuesta en la literatura y discutida en la Sección 2.3. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos no se genera el HNO₂.

Tabla 4.4 Resultados de productos de reacción para la digestión de Au obtenidos por FactSage ® 7.1.

| Fase | Producto | Moles |
|--------|----------------------------|-------------------------|
| Gas | N ₂ | 0.41425 |
| | O ₂ | 0.28496 |
| | HF | 8.7502x10 ⁻³ |
| | H ₂ O | 3.7760x10 ⁻³ |
| Acuoso | H ₂ O | 55.508 |
| | HF | 67.706 |
| | H[+] | 26.075 |
| | AuCl₄[-] | 25.761 |
| | HF ₂ [-] | 0.31222 |
| | F[-] | 1.8158x10 ⁻³ |
| Sólido | Au | 0.25000 |

En cuanto a la digestión de Ag, al igual que para el Au, se consideró la misma proporción molar de reactivos. Los resultados de los productos más probables se encuentran en la Tabla 4.5. En fase líquida no se encontró ningún producto de reacción relacionado con Ag, solo en fase sólida se obtuvo que se obtiene el AgCl. Esto indica que la digestión de Ag no es favorable con esta mezcla de ácidos y se genera un producto sólido por la presencia del HCl. Si bien se ha propuesto en la literatura la reacción de digestión de Ag con agua regia (reacción 2.2), la formación de AgCl es factible, lo que limita la aplicación de este medio de reacción.

En cuanto a los resultados termodinámicos arrojados por el software, se obtuvo la información reportada en la Tabla 4.6 para Au y Ag. Los valores encontrados indican que las reacciones de digestión ácida para generar AuCl₄⁻ y AgCl, son termodinámicamente espontáneas a 25°C y 1 atm ($\Delta G < 0$) y exotérmicas ($\Delta H < 0$) es decir liberan calor.

Tabla 4.5 Resultados de productos de reacción para la digestión de Ag obtenidos por FactSage ® 7.1.

| Fase | Producto | Moles |
|---------|---------------------|--------------------------|
| Gas | Cl ₂ | 0.43218 |
| | N ₂ | 0.25361 |
| | O ₂ | 0.14554 |
| | H ₂ O | 7.9666x10 ⁻³ |
| | HF | 7.6467x10 ⁻³ |
| Líquido | H ₂ O | 55.508 |
| | HF | 59.167 |
| | H[+] | 9.6093 |
| | Cl[-] | 8.9576 |
| | HF ₂ [-] | 0.64700 |
| | Cl ₂ | 2.7028 x10 ⁻² |
| Sólido | AgCl | 0.99999 |

Tabla 4.6 Datos termodinámicos para la reacción de digestión de Au y Ag obtenidos por FactSage ® 7.1.

| Elemento | ΔH (J) | ΔG (J) | ΔS (J/K) |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Au | -3.50013 x 10 ⁵ | -2.10805 x 10 ⁵ | -4.27964 x 10 ¹ |
| Ag | -3.48718 x 10 ⁵ | -2.47182 x 10 ⁵ | -3.40555 x 10 ² |

Es importante indicar que, de los productos generados en fase acuosa tanto para Au como Ag, no se tiene ninguno formado por los metales y el F del HF. Esto indica que este ácido no participa en la reacción de digestión de Au y Ag. Para analizar el papel del HF en la digestión, fue propuesto un sistema de reacción con Si considerando que es el elemento mayoritario en las muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Resultados de productos de reacción para la digestión de Si obtenidos por FactSage ® 7.1.

| Fase | Producto | Moles |
|---------|----------------------------|--------------------------|
| Gas | N ₂ | 0.35060 |
| | Cl ₂ | 0.35007 |
| | SiF₄ | 0.29016 |
| | H ₂ O | 3.7682 x10 ⁻³ |
| | HCl | 1.7653 x10 ⁻³ |
| Líquido | H ₂ O | 55.508 |
| | H[+] | 60.697 |
| | Cl[-] | 57.451 |
| | SiF₆[2-] | 1.6233 |
| | HF | 0.17618 |
| | Cl ₂ | 2.1893 x10 ⁻² |
| Sólido | SiO₂ | 0.52975 |

Del análisis de los datos de la tabla anterior, se tiene que se pueden generar especies de SiF₄, SiF₆²⁻ y SiO₂ en las fases gas, líquida y sólida, respectivamente, mientras que no se genera ningún producto con HCl o HNO₃. Esto confirma que el papel del HF es destruir la matriz de silicatos o cuarzo presente en las muestras minerales, mientras que el agua regia reacciona con los metales Au y Ag. Al igual que para Au y Ag, las reacción es espontánea y exotérmica (Anexo 1).

4.3 Tratamiento de muestras por digestión y cuantificación de Te

Para realizar el análisis químico del Te, se emplearon diferentes técnicas debido a que es un elemento cuya cuantificación presenta diversas problemáticas. Primero se utilizó la técnica de espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas, seguido de absorción atómica con generador de hidruros, posteriormente espectroscopía de UV-vis. Finalmente, las muestras se cuantificaron por espectroscopía de absorción atómica con flama.

4.3.1 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas MP-EAS

Para la cuantificación de Te por esta técnica, se utilizaron las soluciones de las muestras minerales digeridas con AR + 2 mL HF, ya que fueron en las que se logró digestión completa. El análisis fue realizado para las tres réplicas de digestión de la muestra 1. Cabe mencionar que todas las muestras fueron diluidas en un factor de 10 debido a la alta sensibilidad del equipo respecto a los medios ácidos y al contenido de Ca que pueden dañar la antorcha. Cada réplica de la muestra fue dividida en dos para realizar la medición con y sin pre-reducción. El procedimiento de pre-reducción se realizó para asegurar que todo el Te contenido en la muestra se encontraba en el mismo estado de oxidación. Los resultados de la cuantificación del Te en las muestras sin reducir y pre-reducidas se presentan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Concentración de Te en la muestra 1 cuantificada por MP-EAS

| Réplica | Concentración de Te (g/t) | |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------|
| | Sin reducir | Con pre-reducción |
| 1 | 1054.76 | 1012.94 |
| 2 | 1164.95 | 799.10 |
| 3 | 1233.49 | 713.07 |
| Promedio (g/t) | 1151.07 | 841.70 |
| Desviación Estándar | 90.17 | 154.41 |
| Porcentaje de desviación estándar | 7.83 | 18.34 |

En los resultados incluidos en la Tabla 4.8 se puede observar que el contenido de Te en las réplicas sin pre-reducción oscila entre 1054.7 y 1233.49 g/t con un porcentaje de desviación estándar de 7.83% mientras que para las muestras que fueron pre-reducidas, el contenido promedio de Te fue inferior y el porcentaje de desviación estándar fue mayor a los obtenidos en las muestras sin reducir. Es importante recalcar que para lograr la reducción de Te (IV) a Te (VI) se requiere de un calentamiento moderado y al ser realizado en un sistema abierto la formación de especies volátiles de Te se favorece. Esta es la razón por la cual las concentraciones de Te en las muestras pre-reducidas es inferior. Por otro lado, al no tener un

control de temperatura, la etapa de pre-reducción no es igual provocando que el porcentaje de desviación estándar sea importante.

Debido a que la técnica de MP-EAS tiene alta sensibilidad, las muestras requirieron ser reacondicionadas para su análisis, diluyéndolas con un factor de 10. Lo anterior se realizó con el mayor cuidado y precisión posible, ya que cualquier variación en la medición del volumen en la preparación de la muestra se refleja como un enorme cambio en el contenido del analito en la misma, reflejándose también en el aumento de la desviación estándar.

4.3.2 Espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros EAA-GH

Esta técnica es utilizada para la cuantificación de elementos como Te mediante la formación del hidruro correspondiente. No obstante, es altamente sensible al estado de oxidación, por lo que el hidruro solo puede ser formado a partir de Te (IV). Debido a que es posible tener una mezcla de ambos estados de oxidación, es indispensable realizar previamente la reducción del Te (VI) para asegurar la formación del hidruro [31,41, 42, 32]. El proceso de reducción fue realizado de igual forma que como se llevó a cabo para el análisis por MP-EAS.

El resultado de la cuantificación de Te por generación del hidruro reveló que, en ninguna de las muestras, el elemento fue detectado. Esto se relaciona primeramente con la presencia de otros elementos que consumen el borohidruro de sodio empleado para generar el hidruro del metaloide, siendo el caso el Fe quede acuerdo a los resultados de la Tabla 4.1 es cercano al 20% de la muestra. Yu-Wei Chen y col. [25] han reportado que la presencia de Cu puede formar un compuesto coloidal de carga neutra cobre-teluro (CuTe) que no reacciona con el borohidruro de sodio, disminuyendo la cantidad de Te disponible para ser cuantificada aunque su mecanismo aun no es claro. Si bien, el contenido de Cu en las muestras es bajo esto no se descarta. Por otra parte, la etapa de pre-reducción provoca pérdidas del elemento por la formación de especies volátiles disminuyendo la concentración del elemento en la muestra[44]. Con lo anterior, las implicaciones durante la medición de Te por generación del hidruro, resultan ser de gran impacto ya que es una técnica que depende del estado de oxidación del Te y la presencia de otros elementos en la muestra hace poco confiable el resultado[45–47].

4.3.3 Espectroscopía de ultravioleta visible UV-Vis

Debido a que en las dos técnicas reportadas en las secciones anteriores es muy importante el estado de oxidación, se utilizó la espectroscopía de UV-Vis para la identificación y cuantificación de Te. Primeramente, se obtuvieron los espectros de absorción para soluciones estándares preparadas en 0.6 y 1 mg/L de Te como se presentan en la Figura 4.9 a). En las muestras minerales se observó el mismo tipo de espectro que los obtenidos para los estándares. Lo anterior indica que el Te identificado por esta técnica se encuentra en su estado de oxidación (IV) aunque no excluye la posibilidad de la presencia de Te (VI).

El complejo formado absorbió la radiación a longitudes de onda de 288 y 352 nm , la primera longitud de onda está cercana a la reportada por Johnson y col. [40] y la segunda longitud de onda cercana a la reportada por Walper y col. [47] en los valores de 285 nm y 352 nm respectivamente.

A partir de la curva de calibración correspondiente (Figura 4.9 b), y de la absorbancia registrada a 288 nm, se obtuvo el contenido de Te(IV) en las muestras minerales, los resultados se presentan en la Tabla 4.9. Como se puede observar, el contenido de Te(IV) oscila entre 81000 y 76471 g/t para la muestra 1, mientras que el resto de las muestras presentan contenidos de Te(IV) entre 23006 y 11403 g/t. Estas concentraciones se encuentran muy por arriba de los cuantificados por MS-EAS y reportados en la Tabla 4.4. Los elevados valores obtenidos se atribuyen a la interferencia causada por la oxidación del KI, que en presencia de HCl genera I₂. Esto se puede evidenciar con el espectro mostrado en la Figura 4.9 a), donde se observa que la solución de concentración 0 mg/L de Te o solución blanco, presenta una elevada absorbancia a las mismas longitudes de onda a las cuales absorbe el complejo de yodotelurito ocasionado por la oxidación del complejante[40]. Lo anterior provoca que el valor de absorbancia relacionado con la cuantificación de Te se incremente de manera drástica (de 1.7 a 3.3 unidades de absorbancia a 288 nm, Figura 4.9 a).

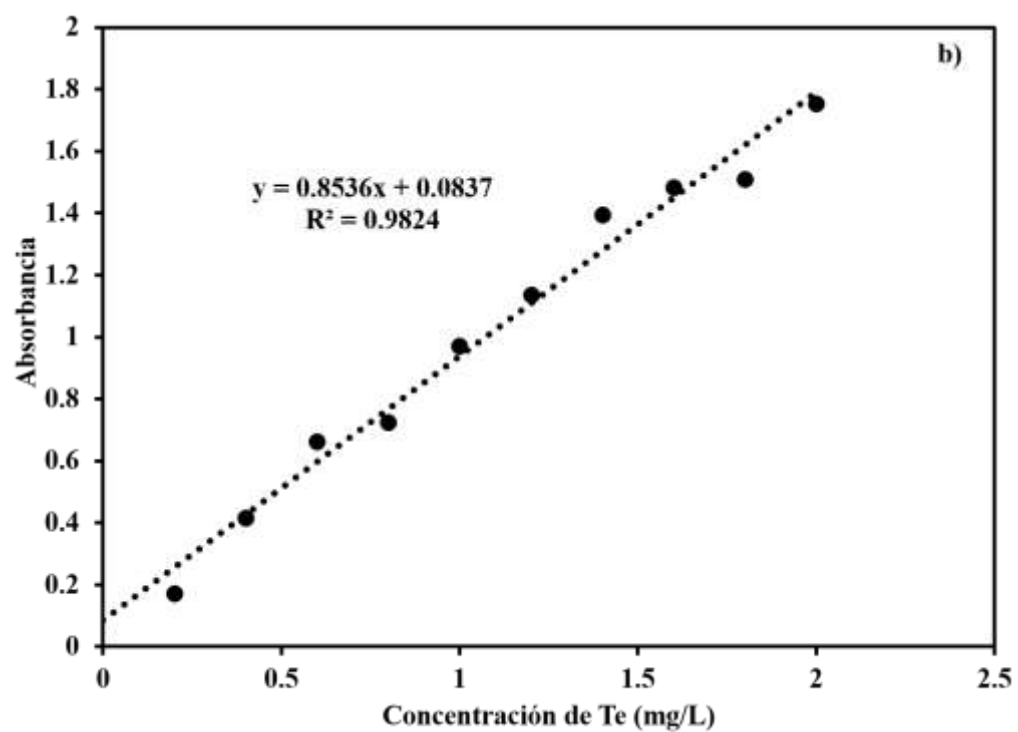
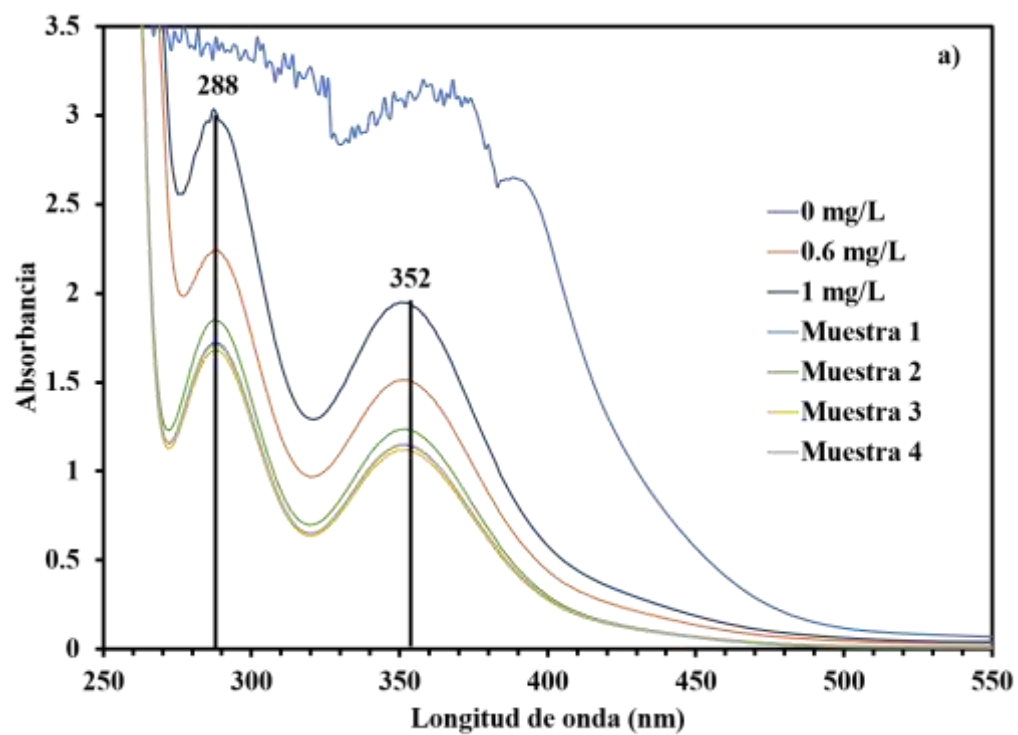


Figura 4.9 a) Espectros de UV-Vis de solución blanco (0 mg/L), estándares de Te (0.6 y 1 mg/L) y muestras. b) Curva de calibración de Te a 288 nm.

Johnson y col.[40] indicaron que los iones de Fe y Cu también oxidan al yoduro y ya que las muestras del mineral contienen Fe entre 21.81 y 19.98 % y Cu entre 0.029 y 0.045 % (Tabla 4.1) contribuyen a los elevados contenidos de Te. En el caso de las muestras minerales, el medio de digestión fue una mezcla de HCl, HNO₃ y HF, por lo que la oxidación del KI ocurre en mayor proporción que en las soluciones estándares. El resultado mostrado, pone en evidencia la necesidad de tener control en la matriz de las muestras, ya sea mediante la separación del analito de interés o enmascaramiento de los elementos interferentes.

Tabla 4.9 Concentraciones de Te (IV) en las muestras digeridas con AR+2mL HF, cuantificado mediante espectrometría de UV-Vis

| Muestra | Concentración de Te (g/t) | Concentración de Te (g/t) |
|---------|----------------------------|----------------------------|
| | $\lambda = 288 \text{ nm}$ | $\lambda = 352 \text{ nm}$ |
| 1 | 81001 | 76471 |
| 2 | 23006 | 14820 |
| 3 | 21561 | 13776 |
| 4 | 20300 | 11403 |

4.3.4 Espectroscopía de absorción atómica con flama EAA-F

Otra técnica utilizada para la cuantificación de Te fue la espectroscopía de absorción atómica de flama. Para ello, las muestras digeridas con los dos métodos (abierta y asistida con horno de microondas) así como con las combinaciones propuestas de ácidos fueron medidas. El resultado para la digestión abierta se presenta en la Figura 4.10.

El análisis químico de Te en la digestión realizada por el método abierto con AR, presentó una concentración entre 63.46 y 74.13 g/t. Para las muestras digeridas con AR + 2 mL de HF por el mismo método, se obtuvieron concentraciones mayores, en un rango entre 135.16 y 146.86 g/t, esto corresponde a valores cercanos al doble que los obtenidos con AR. Al igual que en el caso del Au, el uso de HF promueve una mayor digestión de la muestra. El contenido de Te en las cuatro muestras minerales fue muy similar.

Respecto a la digestión realizada usando el horno de microondas, el contenido de Te obtenido se encuentra reportado en la Figura 4.11 para las diferentes condiciones evaluadas.

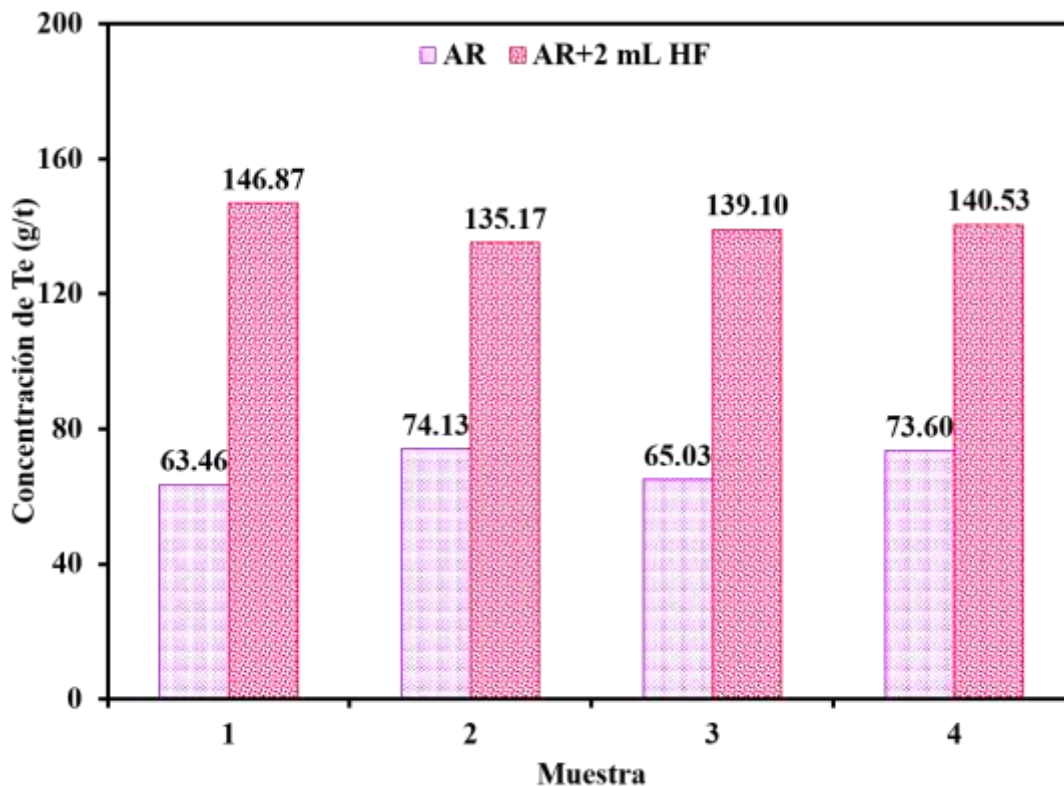


Figura 4.10 Cuantificación de Te con digestión abierta usando AR y AR+ 2 mL HF

Como se presentó en la Figura 4.10, la acción del agua regia permite lograr un contenido de Te entre 81 y 95 g/t. Este valor es superior al obtenido con la digestión abierta y con el mismo medio de digestión, en el que solo se cuantifican concentraciones menores a 74 g/t. Respecto al uso de HF en diferentes proporciones, el contenido de Te en las muestras se incrementa notablemente, pero no hay diferencia importante en el contenido de Te para las muestras digeridas con diferentes contenidos de HF. Así, los valores registrados de este elemento oscilan entre 151.74 y 176.63 g/t. A diferencia del Au, el volumen de HF usado en la digestión no influye en el contenido de Te. Sin embargo, el uso de 2 mL de este ácido, asegura la digestión completa de la muestra, por lo cual es el recomendado para el tratamiento de este tipo de muestras.

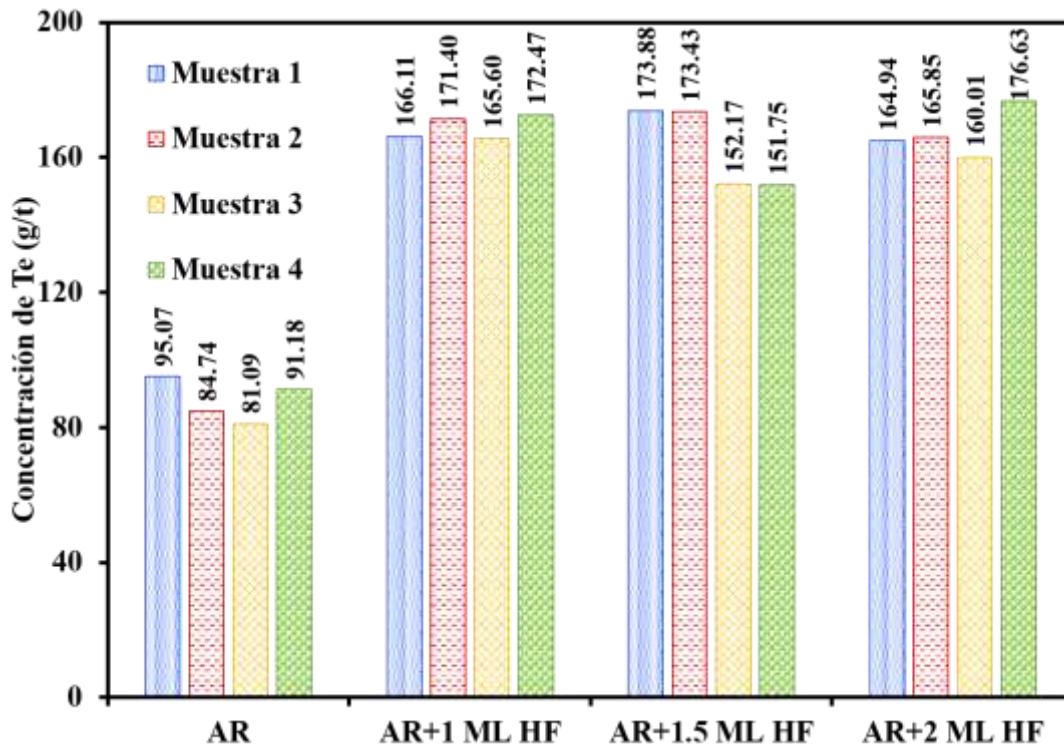


Figura 4.11 Cuantificación de Te con diversos reactivos y medios

Para calcular la relación molar teórica del AuTe_2 , se consideran los pesos atómicos del Au y Te que son 196.97 y 127.6 g/mol, respectivamente.

$$\text{Relación molar } \text{AuTe}_2 = (\text{PA Te} * 2) / \text{PA Au} \quad (4.1)$$

$$\text{Relación molar teórica } \text{AuTe}_2 = \frac{127.6 * 2}{196.97} = 1.29 \text{ mol Te} \quad (4.2)$$

Este valor corresponde a una relación molar de 1.29.

Para las muestras minerales y de acuerdo con el resultado de la cuantificación de Au y Te por EAA-F, bajo condiciones de digestión completa (AR+2mL HF) usando el horno de microondas, el cálculo se presenta para la muestra 4, con los resultados de 176.6 g/t de Te y 103 g/t de Au,

y considerando también los pesos atómicos del Au y Te, que son 196.97 y 127.6 g/mol, respectivamente.

$$\text{Para el Te } 176.6 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol}}{127.6 \text{ g}} \right) = 1.38 \text{ mol Te} \quad (4.3)$$

$$\text{Para el Au } 103 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol}}{196.97 \text{ g}} \right) = 0.52 \text{ mol Au} \quad (4.4)$$

$$\text{Relación molar del AuTe}_2 \text{ en el mineral} = \frac{1.38 \text{ mol Te}}{0.52 \text{ mol Au}} \quad (4.5)$$

$$\text{Relación molar del AuTe}_2 \text{ en el mineral} = 2.65 \text{ mol Te / mol de Au} \quad (4.6)$$

La relación molar de Te con respecto a un mol de Au calculada para cada muestra, se encuentran condensadas en la Tabla 4.10. En donde se observa que en todas las muestras, las relaciones Te/Au son superiores a 1.29, lo que indica que es muy probable que el Te presente en la muestra se trate del mineral calaverita AuTe₂. No obstante, no se descarta la posibilidad de la presencia de otras especies minerales de Te como telurita (TeO₂) o telurio nativo (Te), lo que concuerda con las especies reportadas en la región de Sonora [2].

Tabla 4.10 Relación molar de Te/Au en las muestras minerales digeridas con AR+2mL HF asistida con horno de microondas

| Muestra | Moles Te | Moles Au | Relación molar Te/Au |
|---------|----------|----------|----------------------|
| 1 | 1.29 | 0.46 | 2.83 |
| 2 | 1.30 | 0.52 | 2.49 |
| 3 | 1.25 | 0.52 | 2.40 |
| 4 | 1.38 | 0.52 | 2.65 |

Del estudio realizado con el software FactSage ® 7.1 para el caso de Te, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4.11. En la fase gas se genera Te_2F_{10} que puede constituir una especie volátil que al ser formada en el caso de una digestión abierta se pierde disminuyendo el contenido de Te en la muestra. En fase líquida, se obtiene $\text{Te}(\text{OH})_3^+$ como producto de reacción dejando como producto sólido H_2TeO_4 y TeCl_4 . De manera similar al caso del Au, la cantidad de Te en la muestra es inferior a la cantidad de ácidos suministrada durante la digestión.

Tabla 4.11 Resultados de productos de reacción para la digestión de Te obtenidos por FactSage ® 7.1.

| Fase | Producto | Moles |
|---------|---|-------------------------|
| Gas | N_2 | 0.89256 |
| | Te_2F_{10} | 9.6810×10^{-2} |
| | HF | 4.2778×10^{-3} |
| | H_2O | 2.4292×10^{-3} |
| | HCl | 1.5651×10^{-3} |
| Líquido | H_2O | 55.508 |
| | H[+] | 55.619 |
| | Cl[-] | 55.585 |
| | HF | 33.100 |
| | $\text{HF}_2[-]$ | 3.4983×10^{-2} |
| | $\text{Te}(\text{OH})_3[+]$ | 1.9867×10^{-3} |
| Sólido | H_2TeO_4 | 0.38686 |
| | TeCl_4 | 0.38683 |

Los valores de las funciones termodinámicas para este sistema indican que la reacción es espontánea ($\Delta G < 0$) y exotérmica ($\Delta H < 0$). Los valores se encuentran reportados en el Anexo 1.

4.4 Estudio de interferencias

Una vez que se ha realizado la cuantificación de los elementos de interés (Au, Ag y Te), se procedió a analizar las interferencias espectrales y químicas que se puedan tener en la cuantificación.

4.4.1 Interferencias espectrales

De acuerdo a los resultados del análisis de FRX, se investigaron las longitudes de onda de los elementos mayoritarios y de interés en las muestras, los cuales se presentan en la Tabla 4.12, observando dichas longitudes de onda, se identifica que el Te tiene una tercera línea espectral con una $\lambda = 238.6$ nm y el Ca con una segunda línea espectral con $\lambda = 239.9$ nm, tomando en cuenta el ancho de rendija del Te = 0.2 mm, las longitudes de onda de las líneas espectrales no se traslapan. Bernhard y col.[48] indican que las interferencias espectrales dependen del grado de superposición de la línea de espectrales del analito con la línea de absorción del elemento interferente, si el elemento de interferencia se atomiza solo en un grado limitado, entonces, la superposición de las líneas simplemente conducirá a una pequeña interferencia.

Tabla 4.12 Longitudes de onda y ancho de rendija para la cuantificación de los elementos mayoritarios presentes en las muestras por EAA-F.

| Elemento | Longitud de onda (nm) | | | | | | | | | Ancho de rendija |
|----------|-----------------------|-------|-------|-------|-----|-------|-----|-----|-------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
| Te | 214.3 | 225.9 | 238.6 | | | | | | | 0.2 |
| Au | 242.8 | 267.6 | 312.3 | 274.8 | | | | | | 0.7 |
| Fe | 248.3 | 252.3 | 248.8 | 302.1 | 297 | 246.3 | 306 | 347 | | 0.2 |
| Si | 251.6 | 251.9 | 250.7 | 252.9 | 252 | 221.7 | 221 | 221 | 288.2 | 0.2 |
| Al | 309.3 | 396.2 | 308.2 | 394.4 | 237 | 236.7 | 258 | 257 | | 0.7 |
| Ag | 328.1 | 338.3 | | | | | | | | 0.7 |
| Ca | 422.7 | 239.9 | | | | | | | | 0.7 |
| Na | 589 | 330.2 | | | | | | | | 0.4 |

4.4.2 Interferencias químicas

Para verificar el grado de interferencia química de los elementos mayoritarios (de acuerdo al resultado de FRX) sobre los elementos de interés (Au, Ag y Te), se prepararon soluciones sintéticas combinadas: Au-Cu, Au-Fe, Au-Si, y Te-Si, Te-Ca y Te-Na, en las cuales se cuantificó Au y Te por espectrometría de absorción atómica con flama a una longitud de onda de 242.8 nm y 214.3 nm respectivamente. Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado y presentaron una desviación estándar inferior al 5%.

Los resultados del análisis de Au se muestran en la Figura 4.12, en donde se representa la cantidad de Au medida contra la concentración de Au preparada. La línea diagonal corresponde a una línea de pendiente 1, que indica que la concentración medida es igual a la preparada. Cuando la medida de Au en presencia de otro elemento cae sobre la línea diagonal, no hay interferencia. Por el contrario, si el valor es inferior o superior se trata de una interferencia. Como se observa en el caso de las soluciones Au-Cu, el Au cuantificado es igual al preparado independientemente de las relaciones de concentraciones que se prepararon. Esto indica que el Cu no ofrece interferencia para la medición de Au bajo estas condiciones.

Se observa el mismo comportamiento en las soluciones de Au-Fe en donde también la cantidad de Au cuantificada corresponde a la cantidad de Au preparada por lo que el efecto de la concentración de Fe sobre la concentración de Au no es significativo.

En el caso de las soluciones Au-Si se observan pequeñas variaciones sobre todo a mayor concentración de Au en las soluciones, la concentración de Au va disminuyendo por la presencia de Si. Por ejemplo, para una solución preparada de 10 mg/L de Au, solo se detectan 8 mg/L en presencia de Si. Esto permite indicar que el Si en la muestra, impacta negativamente en la cuantificación de Au. Resultados similares obtuvieron Brooks y col.[49], en la cuantificación de Au en presencia de Cu, Si y Fe a partir de soluciones sintéticas. Los autores concluyen que no se presenta interferencia con Cu, caso contrario al Fe que tuvo variaciones dramáticas (0-500 mg/L) y en relación al silicio encontraron que se presentaban pequeñas interferencias en soluciones ácidas (1% HNO₃ o 0.16 mol/L).

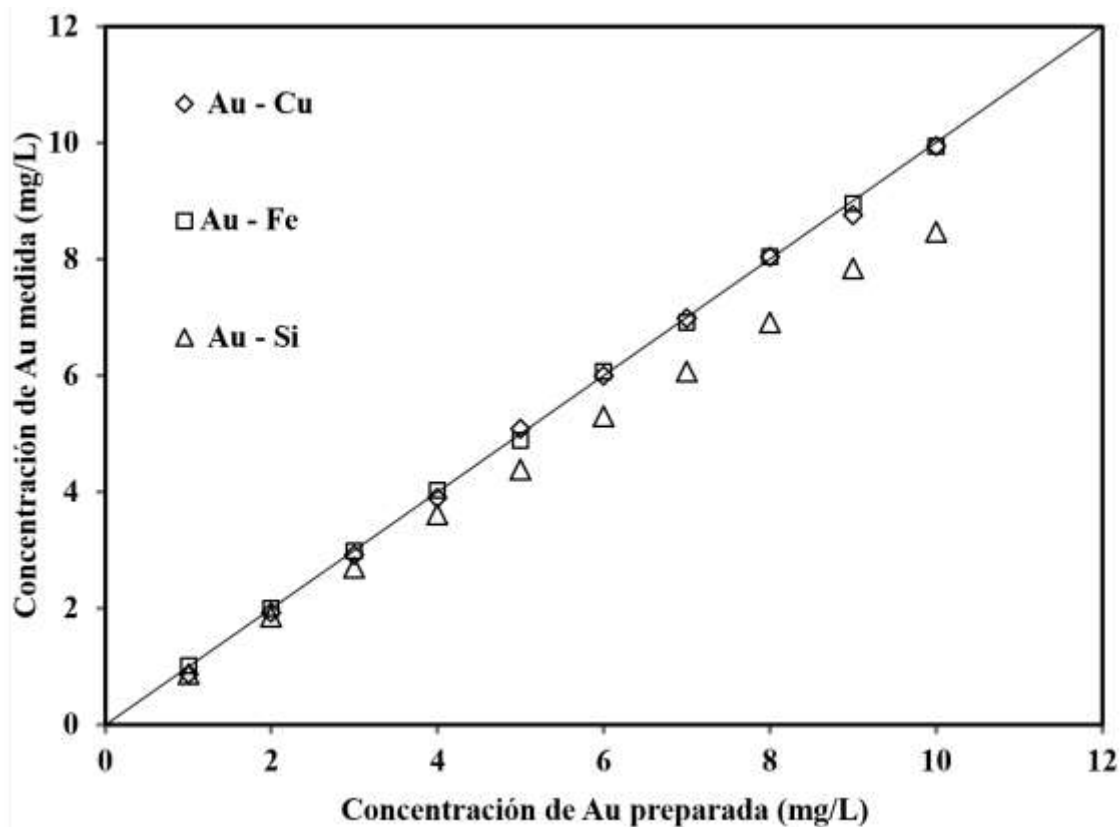


Figura 4.12 Concentración de Au en soluciones combinadas con (Cu, Fe y Si)

Por lo anterior, se hace patente la necesidad de evaluar las interferencias que pueda presentar la muestra por efecto de matriz, es decir aquellas relacionadas con los elementos presentes. Haciendo una analogía para el caso del Te en la Figura 4.13 se muestra el análisis de Te realizado en soluciones sintéticas en donde la línea negra con pendiente 1 indica que la concentración de Te medida es igual a la concentración preparada.

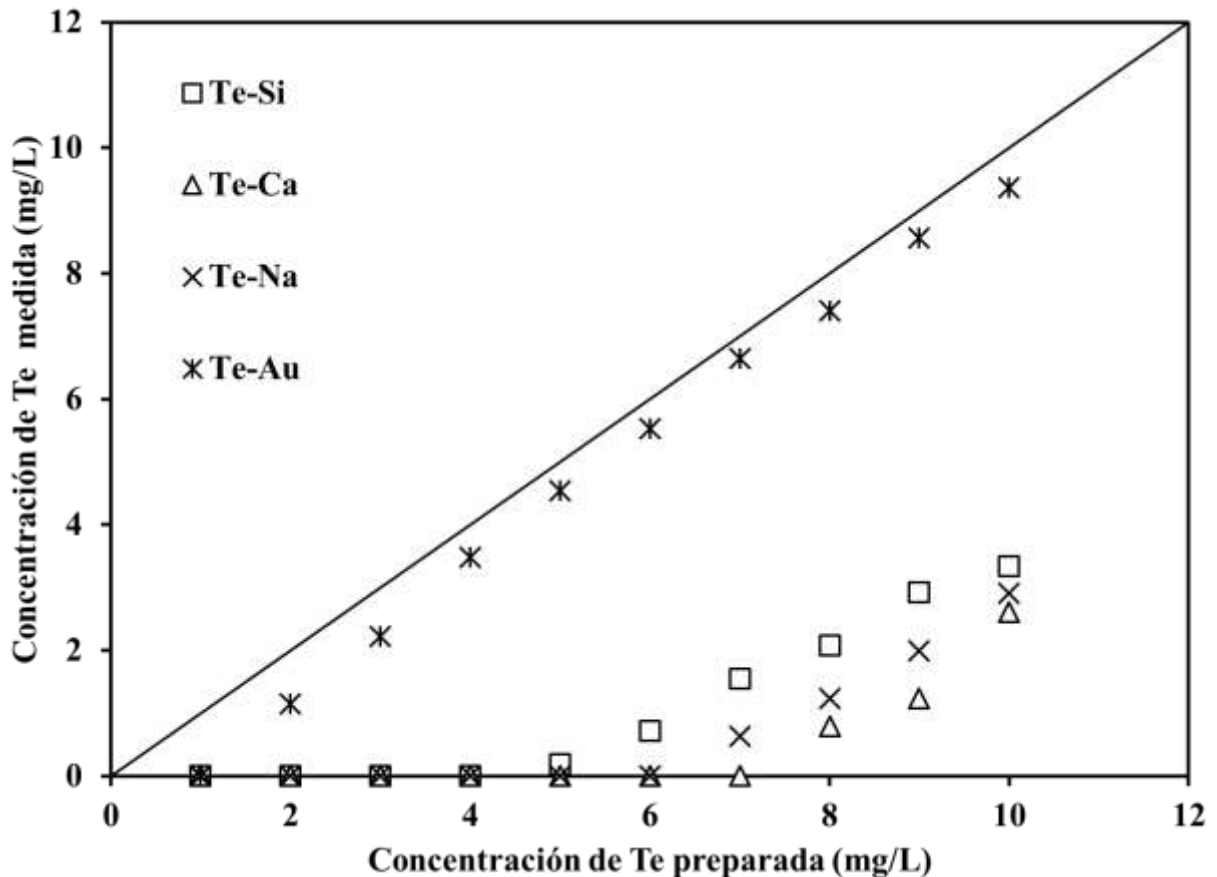


Figura 4.13 Concentraciones de Te en soluciones combinadas con (Au, Si, Ca, Na)

Como se observa las soluciones de Te combinadas con Si, Ca y Na, la concentración de Te (menores a 5 mg/L) no es detectada, iniciando su detección en presencia de Si en 6 mg/L, en presencia de Na, 7 y de Ca, 8 mg/L. Por lo tanto, la disminución de la concentración de Te es provocada por la presencia de estos elementos siendo el Ca el de mayor interferencia al disminuir la concentración de Te de 10 a 2.2 mg/L. En el caso de las soluciones Te-Au se observan variaciones a cualquier concentración de Te de las soluciones siendo estas superiores al porcentaje de desviación estándar (5%).

4.4.3 Adición de estándar

De acuerdo al análisis químico semicuantitativo realizado a las muestras por la técnica de espectrometría de fluorescencia de Rayos X presentados en la Tabla 4.1, se observa que la cantidad de Ca en las muestras se encuentra entre 9.65 y 12.09 %. Elementos como Ca, Si y Na

al estar presentes en grandes cantidades como parte de la matriz de la muestra afectan la señal de Te, como se ha reportado en la literatura [50], por lo que se tiene la necesidad de evaluar esta interferencia. Por la cual se estableció la premisa de que se presenten interferencias debidas a la matriz en base a la composición de las muestras investigadas. Para su eliminación se propuso el método de adición de estándar ya que permite considerar la matriz compleja de las muestras durante la medición de los analitos de interés.

Para determinar si existe o no interferencia por efecto de matriz para la medición de un analito se grafican las curvas de calibración (absorbancia vs concentración) con y sin adición de estándar, es decir usando un estándar sin muestra y con diferentes volúmenes de adición. Si la absorbancia se incrementa con el volumen de adición, existe interferencia de matriz. En el caso de que la pendiente no cambie, este efecto no se presenta. Finalmente, si existe una disminución en la absorbancia al incrementar el volumen de adición, no se trata de un efecto de matriz, pero si de una interferencia química.

En la Figura 4.14 se muestran los resultados de la cuantificación de Au por medio de adición de estándar para el uso de estándares sin muestra, y adiciones de 2.5, 5.0 y 9.0 mL. Las ecuaciones de las rectas de calibración se encuentran reportadas en la Tabla 4.13. Se puede notar que el cambio en las pendientes de las rectas no es significativo y éste es inferior al error de medición (<5%). Por lo tanto, se puede concluir que para el caso de cuantificación de Au no existe interferencia por efecto de matriz. Resultados similares también fueron obtenidos por Baharum y col.[34].

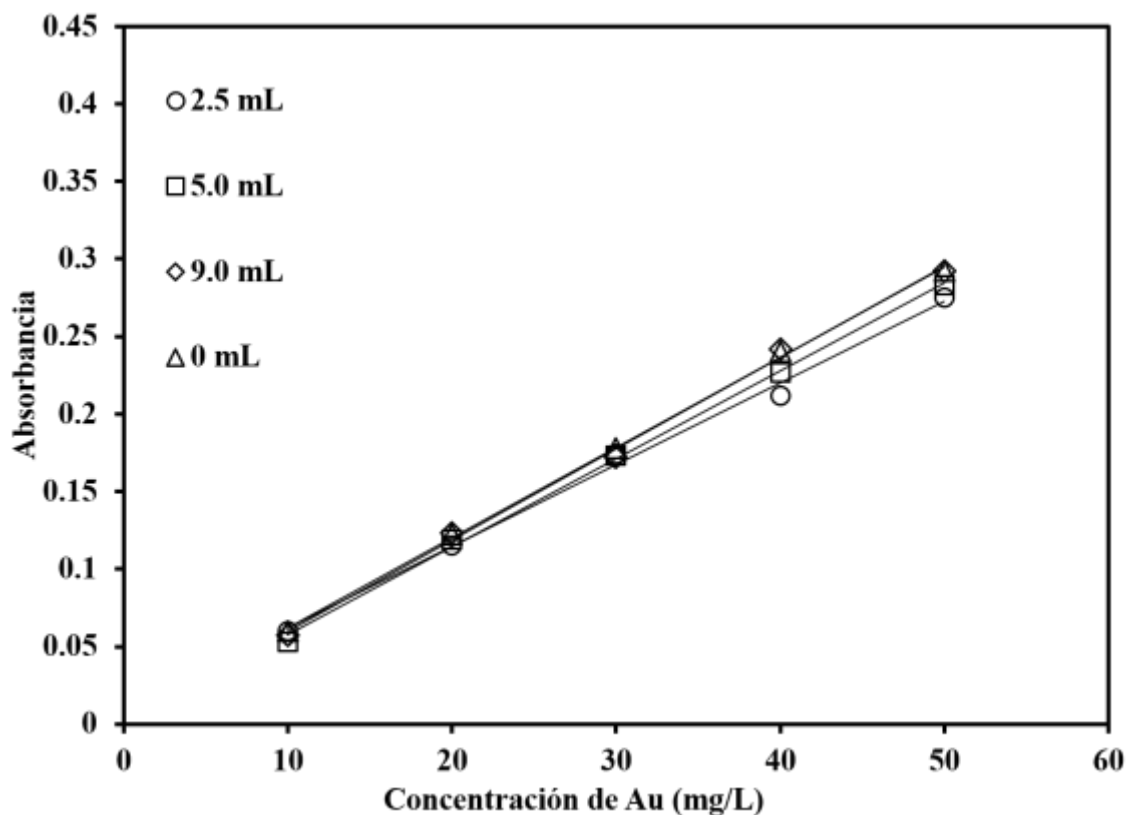


Figura 4.14 Cuantificación de Au por el método de adición de estándar.

Tabla 4.13 Ecuaciones de las curvas de calibración de Au mostradas en la Figura 4.14

| Volumen de Muestra (mL) | Pendiente | Ordenada al origen | Coefficiente de correlación |
|-------------------------|-----------|--------------------|-----------------------------|
| 0 | 0.0058 | 0.0002 | 0.9995 |
| 2.5 | 0.0053 | 0.0091 | 0.9958 |
| 5 | 0.0057 | 0.0006 | 0.9985 |
| 9 | 0.0059 | 0.0005 | 0.9972 |

De manera análoga a la cuantificación de Au, se hizo una comparación en las curvas de calibración sin la adición de muestra y con diferentes volúmenes para el Te. Se obtuvo que las pendientes de calibración cambian significativamente con una marcada tendencia a disminuir cuando el volumen de adición se incrementa obteniendo incluso valores negativos de absorbancia a bajas concentraciones de Te (<5 mg/L). En la Tabla 4.14 se encuentran reportadas

las ecuaciones correspondientes de las curvas de calibración de la Figura 4.15. La disminución de la absorbancia que se traduce en una menor concentración de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer, sigue el mismo comportamiento que se observó para soluciones sintéticas. Lo anterior, muestra que la interferencia que se tiene no se debe al efecto de matriz sino a una interferencia química que debe ser analizada. Por lo que se sugiere emplear la adición de un supresor para eliminar esta interferencia y realizar con mayor precisión la cuantificación del Te.

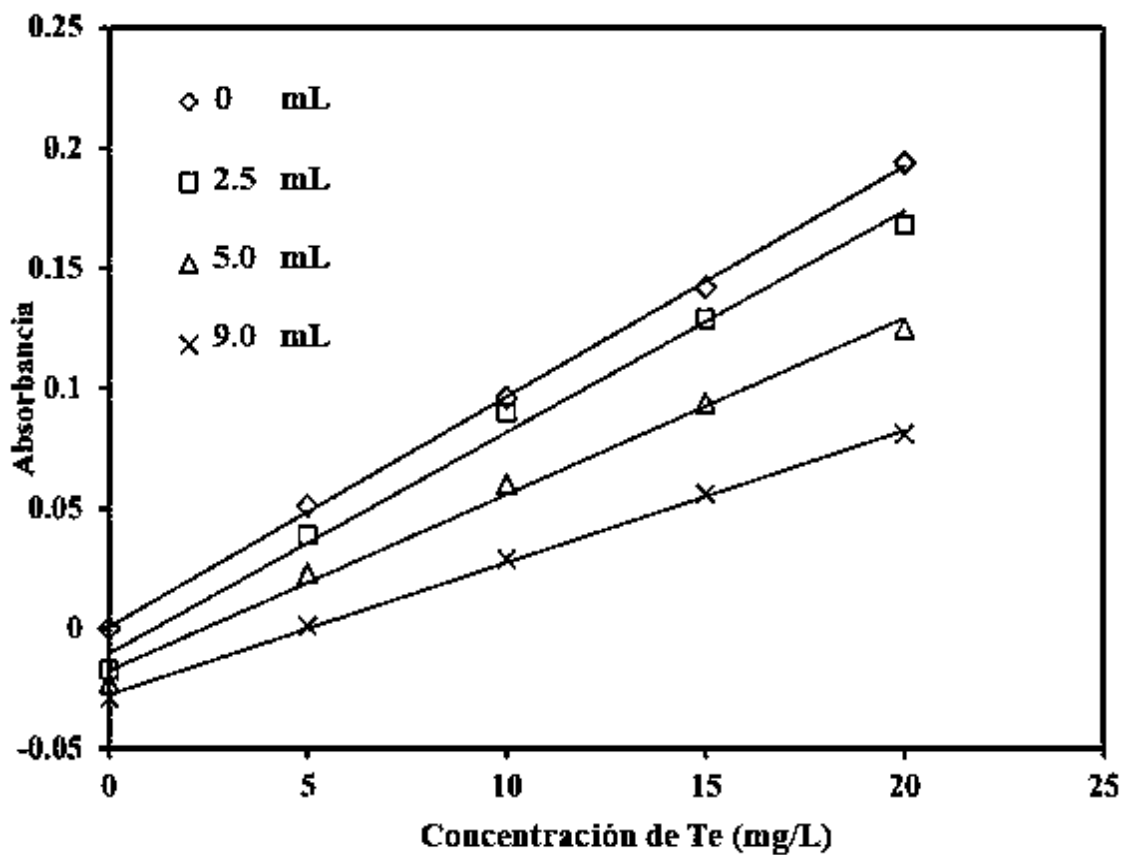


Figura 4.15 Cuantificación de Te por el método de adición de estándar

Tabla 4.14 Ecuaciones de las curvas de calibración de Au mostradas en la Figura 4.15

| Volumen de Muestra (mL) | Pendiente | Ordenada al origen | Coefficiente de correlación |
|-------------------------|-----------|--------------------|-----------------------------|
| 0 | 0.0096 | 0.0008 | 0.9993 |
| 2.5 | 0.0092 | -0.0102 | 0.9926 |
| 5 | 0.0073 | -0.0176 | 0.994 |
| 9 | 0.0055 | -0.0274 | 0.9989 |

4.4.4 Uso de supresores

Los supresores evaluados en la medición de Te en la muestra 1, fueron la tiourea y L-Cisteína. En la Figura 4.16 se presenta la comparación en la cuantificación de Te en ausencia de supresores y con los propuestos (Tiourea y L-Cisteína).

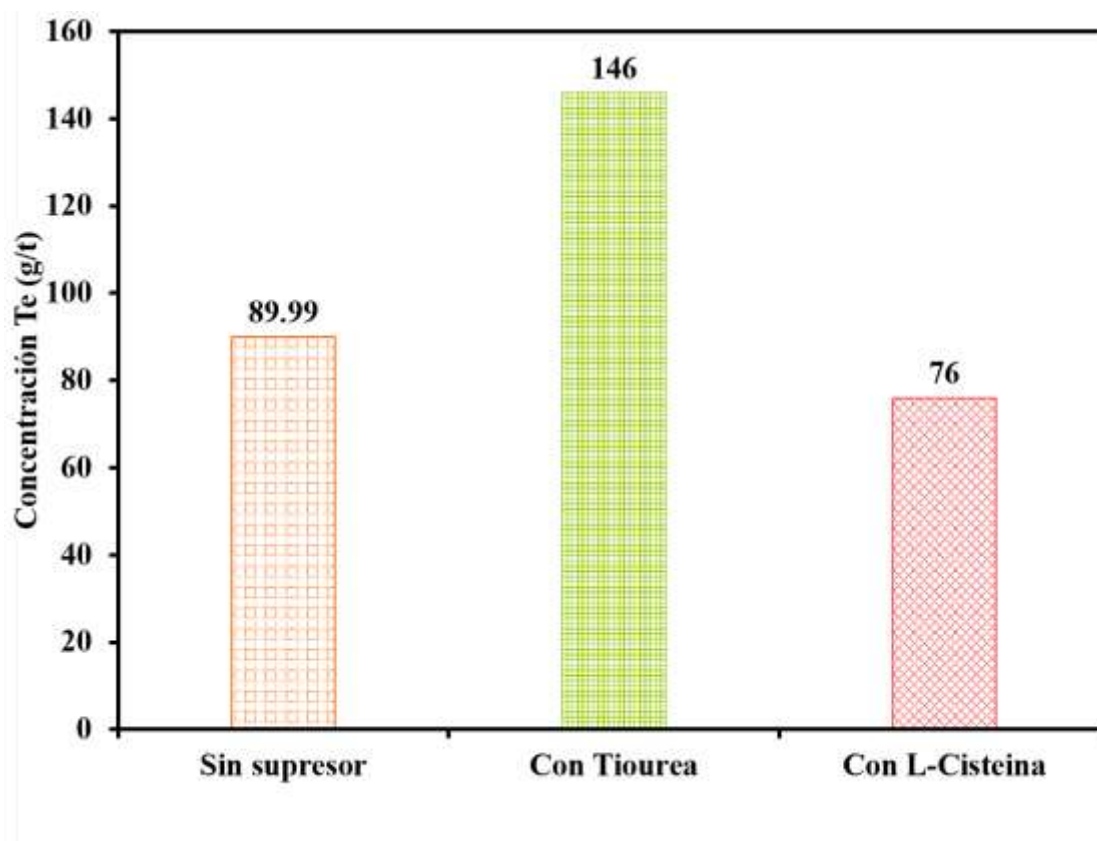


Figura 4.16 Cuantificación de Te sin supresor, con tiourea y L-Cisteína como supresores.

La concentración de Te fue de 89.9 g/t sin supresores mientras que con la adición de tiourea fue de 146 g/t. El aumento de la señal cuando se emplea tiourea, se relaciona con la disminución de la interferencia química tal como lo indican K. Marcucci y col. [51]. Para este caso, el supresor reacciona con los elementos interferentes disminuyendo su efecto en la medición. Con relación a la adición de L-Cisteína, la cantidad de Te cuantificada disminuyó con respecto a la determinada en ausencia de supresores. Este resultado muestra que el uso de L-Cisteína genera un efecto contrario al deseado. Por lo que la tiourea es el que muestra mejor comportamiento frente a las interferencias. Sin embargo, este fue utilizado en una proporción fija (0.25% p/v). Por lo que, se deberán realizar estudios posteriores para optimizar la cantidad de tiourea que permita la eliminación completa de las interferencias presentes en la cuantificación de Te.

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación fue realizado de acuerdo al diagrama de flujo del desarrollo experimental y permitió proponer un método de digestión ácida de muestras minerales del estado de Sonora para la cuantificación de Au, Ag y Te. A partir de los resultados obtenidos se desprenden las siguientes conclusiones:

1. El resultado de la caracterización de las muestras por DRX mostró la presencia de fases minerales como la albita $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_6$, cuarzo (SiO_2) , chamosita $(\text{Al}_{2.1}\text{Fe}_{2.48}\text{H}_{10}\text{Mg}_{2.5}\text{O}_{18}\text{Si}_{3.8})$ y moscovita $(\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2)$, lo cual se confirma y semicuantifica mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X, mostrando contenidos de Si entre 42 y 45 %, mientras que en menor proporción; Fe, Al, Ca, K y Na con 21, 10, 10, 6 y 1 % respectivamente. Este resultado permitió proponer los reactivos (AR+HF) y métodos (digestión asistida por microondas) adecuados para su digestión.
2. La digestión abierta de las muestras minerales únicamente permite la disolución parcial de la muestra lo que limita la cuantificación completa de los elementos de interés, ya que mediante este método solo se digieren los elementos nativos y la temperatura en estas condiciones llega a 80 °C y posible pérdida de elementos volátiles.
3. La digestión asistida por microondas es una herramienta muy poderosa para el tratamiento de muestras minerales complejas, con un control de temperatura y presión máximos de 200 °C y 30 bar, respectivamente. Asimismo, este sistema permitió evitar la evaporación, pérdida de ácidos y de sustancias volátiles manteniendo los elementos de interés en la solución para su cuantificación.
4. De los medios de digestión propuestos se observó que al incrementar la cantidad de HF, incrementa la cantidad de los elementos de interés, lo que sugiere que se encuentran como microinclusiones en la matriz de silicatos, de tal forma que al disolver la matriz del mineral con HF, el Au y Te quedaron liberados y fue posible disolverlos por acción del agua regia.

5. Una combinación de agua regia (3 HCl: 1 HNO₃) y 2 mL de HF como medio de digestión usando el horno de microondas permitieron la digestión completa de las muestras en una sola etapa.
6. De los diferentes métodos de digestión propuestos, en ninguno se detectó la presencia de Ag.
7. Del análisis realizado con el software FactSage ® 7.1, para condiciones de 25°C y 1 atm se obtuvo que los principales productos de la reacción de digestión de Au, Ag y Te con HCl, HNO₃ y HF son: AuCl₄⁻ y Te(OH)₃⁺ en fase líquida; Au, AgCl, H₂TeO₄ y TeCl₄ en fase sólida, y especies como Te₂F₁₀ en fase gas. Esto muestra que el HF, no reacciona con los metales preciosos. Sin embargo, La reacción del Si con HF es factible para la destrucción de la matriz mediante la formación de SiF₆²⁻ y SiF₄ en fase líquida y gas respectivamente. Para la generación de estos productos de reacción se tiene que se llevan a cabo reacciones espontáneas y exotérmicas.
8. En la cuantificación de Au se encontró que las muestras contienen alrededor de 103 g/t bajo condiciones de digestión completa. En el caso del Te, a estas mismas condiciones se obtuvieron 146.86 g/t, lo que corresponde a una relación molar superior a dos que sugiere la presencia del mineral calaverita AuTe₂.
9. La cuantificación de Te mostró que, para muestras de minerales de matriz compleja, la técnica más recomendable para su medición es la EAA-F aun cuando presente interferencias químicas. Otras técnicas como EAA-GH o UV-Vis son fuertemente dependientes del estado de oxidación lo que hace necesario pre-reducir la muestra. Por otro lado, la técnica de ICP-MS, es muy sensible al medio ácido y al contenido de Ca en la muestra, por lo que al diluir la muestra para compensar esto, se diluye también el analito introduciendo errores importantes en la medición.
10. El análisis de las longitudes de onda utilizadas durante la medición de Au, Ag, y Te, mostró que no se presentan interferencias espectrales debido a que no se traslapan entre sí.

11. A partir de soluciones sintéticas se evidenció que elementos como Si, Ca y Na presentaron interferencia química importante para la cuantificación de Au y Te, disminuyendo la señal registrada, mientras que el efecto es limitado para el Fe y Cu.

12. Mediante el uso del método de adición de estándar se descartó que se presente interferencia debida al efecto de matriz durante la medición de Au y Te, por lo que fue necesario evaluar la influencia de interferencias químicas con el uso de supresores.

13. La adición de tiourea como supresor de interferencias químicas en la muestra 1 causó un aumento en la cantidad de Te a diferencia de la L-Cisteína por lo que se consideró como mejor agente supresor a la tiourea.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO.

A partir de los resultados encontrados, se hacen las siguientes propuestas:

Se sugiere hacer la optimización del agente supresor (Tiourea) para encontrar la concentración adecuada de éste que permita la eliminación de las interferencias químicas. También, se hace la recomendación de proponer otros agentes supresores de manera específica para los elementos interferentes como Si, Ca y Na.

Por otro lado, una manera de mejorar la cuantificación de Te, es mediante la aplicación de métodos de separación como la extracción por disolventes, intercambio iónico o la precipitación para eliminar los elementos interferentes (Si, Ca y Na) y realizar la cuantificación posterior de Au y Te sin interferencias.

Finalmente, es deseable realizar la validación de la cuantificación de Au y Te, obtenida mediante la fusión y preparación de perlas (para la destrucción de la matriz mineralógica) y su determinación por FRX para corroborar los resultados obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Servicio Geológico Mexicano, “Anuario Estadístico de la Minería Mexicana , 2017,” 2018.
- [2] S. Aguayo, E. Pérez, and M. a. Encinas, “Recursos y alternativas de tratamiento para los minerales de telurio de Sonora (México),” *Rev. Metal.*, vol. 32, no. 1, pp. 33–39, 2010.
- [3] K. Pyrzyńska, “Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 9–10, pp. 1316–1322, 2005.
- [4] A. D’Ulivo, “Critical Review Determination of Selenium and Tellurium in Environmental Samples,” *Analyst*, vol. 122, no. 12, pp. 117–144, 2002.
- [5] K. Cornelis, *Manual de Mineralogía basado en la obra de J. Dana Cornelis, 1937.pdf*. 1997.
- [6] N. Masataka and K. Kosei, “Chemistry and Occurrences of Native Tellurium from Epithermal Gold Deposits in Japan,” vol. 61, no. 3, pp. 211–223, 2011.
- [7] J. Zhang, Y. Zhang, W. Richmond, and H. P. Wang, “Processing technologies for gold-telluride ores,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–10, 2010.
- [8] L. J. Cabri, “Phase relation in the Au-Ag-Te system and their mineralogical significance,” *Econ. Geol.*, vol. 60, pp. 1569–1605, 1965.
- [9] S. W. and H. S. Zhenneng Wang, “Fault detection and diagnosis of an industrial copper electrowinning process,” *Can. Soc. Chem. Eng.*, vol. 94, 2016.
- [10] B. M. W. George, “Selenium and Tellurium,” pp. 1–8, 2003.
- [11] H. M. Abdel-Fattah, Y. M. Issa, and N. B. Abdel-Moniem, “a Review on the Chemical Analysis of Tellurium and Its Removal From Real and Biological Samples,” *Int. J. Res. Pharm. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 192–206, 2016.
- [12] M. Ostrooumov and J. B. García, “Algunas consideraciones mineralógicas sobre las menas del distrito minero de El Oro.”
- [13] W. M. Johnson, *Rocks and Mineral Analysis*. 1981.
- [14] D. K. Mandal, B. Bhattacharya, and R. D. Das, “Recovery of tellurium from chloride media using tri-iso-octylamine,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 40, no. 2, pp. 177–182, 2004.

- [15] S. L. Ramesh *et al.*, “Determination of gold in rocks, ores, and other geological materials by atomic absorption techniques,” *At. Spectrosc.*, vol. 22, no. 1, pp. 263–269, 2001.
- [16] Y. Wang, L. A. Baker, and I. D. Brindle, “Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: A re-investigation of aqua regia digestion,” *Talanta*, vol. 148, pp. 419–426, 2016.
- [17] R. Juvonen and E. Kontas, “Comparison of three analytical methods in the determination of gold in six Finnish gold ores, including a study on sample preparation and sampling,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 65, no. 3, pp. 219–229, 1999.
- [18] M. Totland, I. JarviS, and K. Jarvis, “Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group ...,” *Chem. Geol.*, vol. 1, no. 95, pp. 21–36, 1995.
- [19] J. G. Sen Gupta, “Determination of trace and ultra-trace amounts of noble metals in geological and related materials by graphite- furnace atomic-absorption spectrometry after separation by ion-exchange or co-precipitation with tellurium,” *Talanta*, vol. 36, no. 6, pp. 651–656, 1989.
- [20] P. Roy, “A Rapid Method for the Determination of Gold in Rocks , Ores and Other Geological Materials by F-AAS and GF-AAS,” no. October, 2016.
- [21] K. E. Haque, “Microwave energy for mineral treatment processes — a brief review,” 1999.
- [22] R. A. Nadkarni, “Applications of Microwave Oven Sample Dissolution in Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 56, no. 12, pp. 2233–2237, 1984.
- [23] T. E. Guide, *Customer Users Guide*. .
- [24] T. A. J. Parker, J. Avraamides, and P. Sciences, “The electrochemical oxidation of gold telluride (AuTe₂), in perchloric acid solutions,” vol. 41, no. 6, pp. 879–885, 1996.
- [25] Y. W. Chen, A. Alzahrani, T. L. Deng, and N. Belzile, “Valence properties of tellurium in different chemical systems and its determination in refractory environmental samples using hydride generation - Atomic fluorescence spectroscopy,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 905, pp. 42–50, 2016.
- [26] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental (sexta edición ed.)*, Sexta Edic. 2008.
- [27] S. J. Hill, *Atomic Absorption Spectroscopy Flame*. 2005.

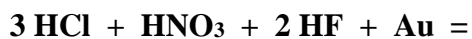
- [28] S. R. C. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, *Química Analítica*, Septima Ed. 2001.
- [29] R. B. Fisher and D. G. P. Fischer, *Análisis Químico Cuantitativo*, Tercera. 1970.
- [30] U. E. Guide, *Mercury Hydride System User Guide*. 2013.
- [31] Agilent Technologies, “Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES) Application eHandbook,” *eHandbook*, p. 166, 2016.
- [32] P. Kastenmayer, “Análisis de minerales y elementos traza en alimentos,” .
- [33] S. P. J. Higson, *Química Analítica*, Primera. 2007.
- [34] N. Baharun, P. L. Ong, and C. M. Chan, “Minimizing Matrix Interferences in the Analytical Determination of Gold,” *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 709–714, 2016.
- [35] J. A. Maxwell, “Chemical Analysis,” *A series of monographs on analytical chemistry and its applications*. Canada, 1981.
- [36] I.-O. Perkin Elmer, “Good Preparation Titan MPS TM Microwave Sample Preparation System.”
- [37] M. Digestion, “Titan MPS Microwave Sample Preparation System,” pp. 1–3.
- [38] Perkin Elmer, “Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy,” *Anal. Methods At. Absorpt. Spectrosc.*, p. 216, 1996.
- [39] F. Sciences, “Guide to Atomic Spectroscopy Techniques and Applications.”
- [40] R. A. Johnson and F. P. Kwan, “Spectrophotometric Determination of Tellurium as Iodotellurite Complex,” *Anal. Chem.*, vol. 23, no. 4, pp. 651–653, 1951.
- [41] M. Balcerzak, “Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques.,” *Anal. Sci.*, vol. 18, no. 7, pp. 737–750, 2002.
- [42] K. E. Haque, “Microwave energy for mineral treatment processes,” *Miner. Process.*, vol. 57, pp. 1–24, 1998.
- [43] M. M. Totland, I. Jarvis, and K. E. Jarvis, “Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS,” *Chem. Geol.*, vol. 124, no. 1–2, pp. 21–36, 1995.
- [44] R. E. Sturgeon, B. Welz, Q. Wang, J. Dědina, A. D’Ulivo, and Z. Mester, “Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 6, pp. 1283–1340, 2011.
- [45] S. B. Emrah Yildirim, Pinar Akay, Yasin Arslan, “Tellurium speciation analysis using

hydride generation in situ trapping electrothermal atomic absorption spectrometry and ruthenium or palladium modified graphite tubes.”

- [46] H. P. and D. S. L. Byung Mok Yoon, Sang Chul Shim, “Hydride Generation Atomic Absorption Determination of Tellurium Species in Environmental Samples with in Situ Concentration in a Graphite Furnace,” *Anal. Sci.*, vol. 6, 1990.
- [47] T. F. and A. M. Walper JF, “Use of thioacetamide for the quantitative determination of tellurite in bacteriological media,” *Anal. Biochem.*, vol. 3, pp. 298–301, 1962.
- [48] M. S. Bernhard Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*, Third. Germany, 1999.
- [49] D. S. Brooks and J. R. Flatt, “Copper, iron and sodium interferences in the determination of gold by atomic absorption spectrometry with particular reference to cyanide solutions,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 264, no. 1, pp. 107–114, 1992.
- [50] P. Elmer, *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. 2009.
- [51] K. Marcucci, L. Lampugnani, R. Zamboni, A. D’Ulivo, and E. Bramanti, “Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 1 — self interference effect in hydrogen telluride generation and the effect of KI,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 55, no. 8, pp. 1325–1336, 2002.

ANEXO 1

Resultados de FactSage ® 7.1 para Au, Ag, Te y Si.



(25,1,g-FactPS,#1) (25,1,liq-FactPS,#1) (25,1,g-FactPS,#1) (25,1,s-FactPS,#1)

| 1.2070 mol gas_ideal (36.378 gram, 1.2070 mol, 29.529 litre, 1.2319E-03 gram.cm-3) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 4.3962 mol aqueous (83.324 gram, 4.3962 mol) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 0.25000 mol Au_solid (49.242 gram, 0.25000 mol) (25 C, 1 atm, S1, a=1.0000) |
|---|--|---|
| (0.41425 N2 | (55.508 H2O_liquid | + 0 mol Au |
| + 0.28496 O2_d | + 59.167 HF | (25 C, 1 atm, S1, a=0.98899) |
| + 0.28463 O2_d | + 9.6093 H[+] | + 0 mol Au_liquid |
| + 8.7502E-03 HF | + 8.9576 Cl[-] | (25 C, 1 atm, L1, a=3.5042E-02) |
| + 3.7760E-03 H2O_d | + 0.64700 HF2[-] | + 0 mol AuCl_solid |
| + 3.6184E-03 H2O_d | + 2.7028E-02 Cl2 | (25 C, 1 atm, S1, a=1.7584E-02) |
| + 1.1010E-05 (HF)2 | + 4.3058E-03 F[-] | + 0 mol AuCl3_solid |
| + 2.7600E-08 H3F3 | + 3.0139E-04 AgCl2[-] | (25 C, 1 atm, S1, a=2.7581E-05) |
| + 2.3341E-09 Cl2 | + 1.9814E-04 O2 | + 0 mol HONO2_liquid |
| + 1.8638E-09 HCl | + 1.5664E-04 N2 | (25 C, 1 atm, L1, a=8.1695E-09) |
| + 6.9790E-10 HONO2 | + 1.3162E-04 NO3[-] | + 0 mol Au(OH)3_solid |
| + 1.3231E-10 H4F4 | + 3.2277E-07 AgCl | (25 C, 1 atm, S1, a=2.4014E-09) |
| + 8.4730E-13 H5F5 | + 3.5573E-08 HOCl | + 0 mol Au2O3_solid |
| + 6.0262E-13 H6F6 | + 2.0690E-11 Ag[+] | (25 C, 1 atm, S1, a=3.5457E-15) |
| + 1.2851E-15 HOCl | + 1.8867E-13 AgF | + 0 mol HOOH_liquid |
| + 3.4906E-17 H7F7 | + 6.8418E-14 HONO | (25 C, 1 atm, L1, a=1.8417E-22) |
| + 6.9288E-19 NO2F | + 2.5043E-16 OH[-] | + 0 mol H_fcc_A1 |
| + 1.9174E-21 ONF | + 9.4992E-17 ClO[-] | (25 C, 1 atm, S1, a=1.3611E-36) |
| + 4.4994E-22 NO3 | + 3.4125E-17 ONO[-] | + 0 mol AuF3_solid |
| + 2.1553E-22 ClO | + 7.9529E-20 HOOH | (25 C, 1 atm, S1, a=1.2933E-36) |
| + 3.9221E-23 N2O5 | + 8.5904E-23 ClO2 | + 0 mol H_liquid |
| + 1.7078E-23 Cl | + 6.1702E-23 ClO4[-] | (25 C, 1 atm, L1, a=6.9268E-37) |
| + 6.6112E-25 HOO | + 1.8153E-23 ClO3[-] | + 0 mol NH5F2_solid |
| + 5.1862E-25 HOOH | + 1.2221E-23 HClO2 | (25 C, 1 atm, S1, a=1.5544E-50) |
| + 4.9187E-25 ClF | + 1.3311E-26 ClO2[-] | + 0 mol NH4F_solid |
| + 5.1407E-27 ClO2 | + 1.6648E-32 HO2[-] | (25 C, 1 atm, S1, a=2.5894E-53) |
| + 4.9185E-28 Cl2O | + 1.5140E-45 H2 | |
| + 4.1002E-28 OH | + 9.7481E-49 NH4[+] | |
| + 3.9512E-30 O3 | + 5.3346E-59 NH3 | |
| + 3.6330E-36 HOF | + 3.3270E-70 N2O2[2-] | |
| + 3.0643E-37 O2F(g2) | (Eh= 1.293 V, pH=-0.983) | |
| + 7.6153E-40 Cl2O2(g) | | |
| + 1.0477E-40 F | | |
| + 8.0877E-41 Cl2O2(g3) | | |
| + 1.3378E-41 O | | |
| + 5.4731E-42 HNO | | |
| + 6.0445E-43 H2_d | | |
| + 6.0423E-43 H2_d | | |
| + 1.0710E-43 FO2 | | |
| + 8.7137E-44 ClO3F | | |
| + 5.0836E-47 Cl2O2(g2) | | |
| + 1.3417E-47 ClO3 | | |
| + 1.8616E-48 OF | | |
| + 1.8848E-57 H | | |
| + 9.6344E-58 Au | | |
| + 7.4365E-59 F2 | | |
| + 2.3691E-61 H3N_d | | |
| + 2.2559E-61 NH3_d | | |
| + 1.9129E-66 OF2 | | |
| + 2.2215E-68 AuH | | |
| + 5.4799E-69 NF2 | | |
| + 1.3786E-69 F2O2) | | |

| DELTA H | DELTA G | DELTA V | DELTA S | DELTA Cp |
|---------|---------|---------|---------|----------|
| (J) | (J) | (litre) | (J/K) | (J/K) |

-3.50013E+05 -2.10805E+05 -9.27984E+01 -4.66908E+02 -4.27964E+01

| H | G | V | S | Cp |
|-----|-----|---------|-------|-------|
| (J) | (J) | (litre) | (J/K) | (J/K) |

-1.34545E+06 -1.54577E+06 2.95293E+01 6.71886E+02 2.38028E+02

| | H | G | S | Cp |
|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | (J) | (J) | (J/K) | (J/K) |
| gas_ideal | -5.04698E+03 | -8.01499E+04 | 2.51896E+02 | 9.16031E+01 |
| aqueous | -1.34040E+06 | -1.46208E+06 | 4.08116E+02 | 1.40097E+02 |
| Au_solid | 0.00000E+00 | -3.54030E+03 | 1.18742E+01 | 6.32818E+00 |

Total mass/gram = 409.37

Total mass/gram excluding gas_ideal = 373.00

Databases: EXAM, FTfrtz 7.1, FThall 7.1, FThehg 7.1, FTlite 7.1, FTmisc 7.1, FTOxCN 7.1,
Data Search options: include gas ions; organic CxHy.. X(max) = 2; min soln cpts = 2

3 HCl + HNO₃ + 2 HF + Ag =

(25,1,g-FactPS,#1) (25,1,liq-FactPS,#1) (25,1,g-FactPS,#1) (25,1,s-FactPS,#1)

| | | |
|---|--|--|
| 1.9715 mol gas_ideal (93.633 gram, 1.9715 mol, 48.234 litre, 1.9412E-03 gram.cm-3) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 5.1056 mol aqueous (323.76 gram, 5.1056 mol) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 0 mol Ag ₂ O ₃ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=2.6473E-61) |
| (0.43218 Cl ₂ | (55.508 H ₂ O_liquid | |
| + 0.25361 N ₂ | + 67.706 HF | + 0 mol AgCl_Cerargite (25 C, 1 atm, S1, a=0.99601) |
| + 0.14554 O ₂ _d | + 26.075 H[+] | + 0 mol AgCl_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=4.4830E-02) |
| + 0.14537 O ₂ _d | + 25.761 AuCl ₄ [-] | + 0 mol HONO ₂ _liquid (25 C, 1 atm, L1, a=4.0088E-09) |
| + 7.9666E-03 H ₂ O_d | + 0.31222 HF ₂ [-] | + 0 mol AgNO ₃ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=1.7205E-15) |
| + 7.6467E-03 HF | + 1.8158E-03 F[-] | + 0 mol AgNO ₃ _solid (25 C, 1 atm, S2, a=1.2552E-15) |
| + 7.6343E-03 H ₂ O_d | + 3.8796E-04 O ₂ | + 0 mol AgF(H ₂ O) ₂ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=6.5094E-16) |
| + 4.3575E-05 HCl | + 2.5586E-04 N ₂ | + 0 mol AgNO ₃ _liquid (25 C, 1 atm, L1, a=2.2313E-16) |
| + 8.4083E-06 (HF) ₂ | + 1.4119E-04 Cl[-] | + 0 mol AgF_solid (25 C, 1 atm, S1, a=1.9133E-16) |
| + 1.8419E-08 H ₃ F ₃ | + 9.8847E-05 NO ₃ [-] | + 0 mol AgF(H ₂ O) ₄ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=7.8375E-17) |
| + 3.4246E-10 HONO ₂ | + 1.4597E-10 Cl ₂ | + 0 mol Ag (25 C, 1 atm, S1, a=8.7142E-20) |
| + 7.7165E-11 H ₄ F ₄ | + 2.1290E-12 HOCl | + 0 mol Ag_fcc_A1 (25 C, 1 atm, S1, a=8.7129E-20) |
| + 2.1472E-11 HOCl | + 9.9644E-14 HONO | + 0 mol Ag_hcp_A3 (25 C, 1 atm, S2, a=7.4462E-20) |
| + 4.3184E-13 H ₅ F ₅ | + 4.3742E-17 OH[-] | + 0 mol Ag_bcc_A2 (25 C, 1 atm, S3, a=2.5082E-20) |
| + 2.6840E-13 H ₆ F ₆ | + 1.8316E-17 ONO[-] | + 0 mol Ag_cub_A13 (25 C, 1 atm, S4, a=2.5082E-20) |
| + 1.3586E-17 H ₇ F ₇ | + 5.2745E-20 HOOH | + 0 mol Ag_bct_A5 (25 C, 1 atm, S5, a=1.6112E-20) |
| + 2.0959E-18 ClO | + 2.0951E-21 ClO[-] | + 0 mol Ag_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=2.9721E-21) |
| + 2.3238E-19 Cl | + 1.2361E-26 ClO ₂ | + 0 mol HOOH_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=2.7769E-22) |
| + 1.4083E-19 NO ₂ F | + 3.7285E-27 ClO ₄ [-] | + 0 mol AgNO ₂ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=2.8984E-24) |
| + 6.5083E-20 Cl ₂ O | + 1.0235E-27 HClO ₂ | + 0 mol AgClO ₃ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=1.2811E-32) |
| + 3.4041E-21 ClF | + 7.8393E-28 ClO ₃ [-] | + 0 mol AgClO ₂ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=4.5135E-34) |
| + 5.4531E-22 ONF | + 4.1080E-31 ClO ₂ [-] | + 0 mol H_fcc_A1 (25 C, 1 atm, S1, a=2.3387E-36) |
| + 1.2850E-22 NO ₃ | + 4.0689E-33 HO ₂ [-] | + 0 mol H_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=1.1902E-36) |
| + 3.5726E-23 ClO ₂ | + 5.1283E-46 H ₂ | + 0 mol Ag ₂ O_solid (25 C, 1 atm, S1, a=2.7364E-37) |
| + 4.4761E-24 N ₂ O ₅ | + 6.6645E-49 NH ₄ [+] | + 0 mol Ag ₂ O ₂ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=1.8159E-44) |
| + 7.8197E-25 HOOH | + 1.3441E-59 NH ₃) | + 0 mol NH ₅ F ₂ _solid (25 C, 1 atm, S1, a=4.7115E-50) |
| + 5.8016E-25 HOO | (Eh= 1.332 V, pH=-1.416) | + 0 mol NH ₄ F_solid (25 C, 1 atm, S1, a=8.9814E-53) |
| + 5.0348E-28 OH | | + 0 mol AgCl(NH ₃)_solid (25 C, 1 atm, S1, a=8.4745E-60) |
| + 1.4422E-30 O ₃ | | |
| + 2.7985E-31 AgCl | | |
| + 7.2014E-32 Cl ₂ O ₂ (g) | | |
| + 7.6482E-33 Cl ₂ O ₂ (g ₃) | | |
| + 2.2689E-36 HOF | | |
| + 7.9599E-38 O ₂ F(g ₂) | | |
| + 4.8073E-39 Cl ₂ O ₂ (g ₂) | | |
| + 2.2011E-40 ClO ₃ F | | |
| + 5.3288E-41 F | | |
| + 9.5609E-42 O | | |
| + 5.2585E-42 HNO | | |
| + 1.7845E-42 H ₂ _d | | |
| + 1.7838E-42 H ₂ _d | | |
| + 6.6636E-44 ClO ₃ | | |
| + 1.5556E-44 FONO ₂ | | |
| + 1.3448E-45 AgF | | |
| + 6.7664E-49 OF | | |
| + 3.2385E-57 H | | |
| + 1.9237E-59 F ₂ | | |
| + 9.4031E-61 H ₃ N_d | | |
| + 8.9536E-61 NH ₃ _d | | |
| + 9.3118E-63 Ag | | |
| + 1.9544E-64 Cl[-] | | |
| + 1.9541E-64 H ₃ O[+] | | |
| + 3.5362E-67 OF ₂ | | |
| + 3.7672E-68 ClF ₃ | | |
| + 3.1493E-68 NO[+] | | |
| + 1.1091E-69 NF ₂ | | |
| + 1.8213E-70 F ₂ O ₂) | | |

| DELTA H | DELTA G | DELTA V | DELTA S | DELTA Cp |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| (J) | (J) | (litre) | (J/K) | (J/K) |
| -3.48718E+05 | -2.47182E+05 | -7.40941E+01 | -3.40555E+02 | 3.09293E+02 |

| H | G | V | S | Cp |
|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| (J) | (J) | (litre) | (J/K) | (J/K) |
| -1.34415E+06 | -1.58071E+06 | 4.82337E+01 | 7.93419E+02 | 5.90150E+02 |

| | H | G | S | Cp |
|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | (J) | (J) | (J/K) | (J/K) |
| gas_ideal | -1.15732E+04 | -1.41101E+05 | 4.34439E+02 | 2.10981E+02 |
| aqueous | -1.20551E+06 | -1.28385E+06 | 2.62750E+02 | 3.28378E+02 |
| AgCl | -1.27067E+05 | -1.55758E+05 | 9.62310E+01 | 5.07904E+01 |

Total mass/gram = 320.28

Total mass/gram excluding gas_ideal = 226.64

Databases: EXAM, FTfritz 7.1, FThall 7.1, FThehg 7.1, FTlite 7.1, FTmisc 7.1, FTOxCN 7.1,
Data Search options: include gas ions; organic CxHy.. X(max) = 2; min soln cpts = 2

3 HCl + HNO₃ + 2 HF + Te =
(25,1,g-FactPS,#1) (25,1,liq-FactPS,#1) (25,1,g-FactPS,#1) (25,1,s-FactPS,#1)

| | | |
|---|--|---|
| 0.56017 mol gas_real (38.278 gram, 0.56017 mol, 13.705 litre, 2.7930E-03 gram.cm-3) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 5.2196 mol aqueous (96.392 gram, 5.2196 mol) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 0.38686 mol H2TeO4_solid (74.901 gram, 0.38686 mol) (25 C, 1 atm, S1, a=1.0000) |
| (0.89256 N2 | (55.508 H2O_liquid | + 5.8898E-02 mol Te2F10_liquid (26.220 gram, 5.8898E-02 mol) |
| + 9.6810E-02 Te2F10 | + 55.619 H[+] | (25 C, 1 atm, L1, a=1.0000) |
| + 4.2778E-03 HF | + 55.585 Cl[-] | + 0 mol TeCl4_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=0.15676) |
| + 2.4292E-03 H2O_d | + 33.100 HF | + 0 mol TeO2_Tellurite (25 C, 1 atm, S1, a=3.3622E-02) |
| + 2.3278E-03 H2O_d | + 3.4983E-02 HF2[-] | + 0 mol TeF4_solid (25 C, 1 atm, S1, a=3.2868E-02) |
| + 1.5651E-03 HCl | + 1.9867E-03 Te(OH)3[+] | + 0 mol TeO2_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=1.0509E-28) |
| + 2.6508E-05 Cl2 | + 5.5128E-04 N2 | + 0 mol HOOH_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=1.2275E-30) |
| + 2.6314E-06 (HF)2 | + 4.1617E-04 F[-] | + 0 mol H_fcc_A1 (25 C, 1 atm, S1, a=1.0725E-32) |
| + 9.7329E-07 TeF4 | + 1.6578E-06 Cl2 | + 0 mol Te_Hexagonal_A8 (25 C, 1 atm, S1, a=6.2037E-33) |
| + 2.4277E-07 TeF5 | + 1.8523E-14 HOCl | + 0 mol H_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=5.4583E-33) |
| + 3.2247E-09 H3F3 | + 2.1098E-16 TeO3[2-] | + 0 mol Te_liquid (25 C, 1 atm, L1, a=3.6204E-34) |
| + 1.6392E-09 TeF6 | + 1.3193E-17 OH[-] | + 0 mol NH5F2_solid (25 C, 1 atm, S1, a=2.6681E-39) |
| + 5.5299E-11 TeCl4 | + 4.1645E-20 O2 | + 0 mol NH4F_solid (25 C, 1 atm, S1, a=9.0918E-42) |
| + 7.5576E-12 H4F4 | + 8.5458E-24 ClO[-] | |
| + 2.3661E-14 H5F5 | + 5.9614E-25 NO3[-] | |
| + 8.2267E-15 H6F6 | + 1.2372E-25 HONO | |
| + 5.6195E-16 TeCl2 | + 3.5156E-28 HOOH | |
| + 3.0589E-17 O2_d | + 1.0661E-29 ONO[-] | |
| + 3.0554E-17 O2_d | + 1.0210E-36 NH4[+] | |
| + 1.1181E-17 HOCl | + 9.2257E-38 HClO2 | |
| + 2.3296E-19 H7F7 | + 3.1843E-38 H2 | |
| + 1.8199E-21 Cl | + 1.4140E-40 ClO2 | |
| + 2.0692E-25 H2TeO3 | + 1.7360E-41 ClO2[-] | |
| + 2.1541E-26 TeO2H2 | + 1.2715E-41 HO2[-] | |
| + 3.2520E-27 ClF | + 3.4324E-46 ClO3[-] | |
| + 2.3797E-28 ClO | + 9.6531E-48 NH3 | |
| + 8.9778E-30 HONO2 | + 1.6914E-53 ClO4[-] | |
| + 7.8911E-31 TeF2 | (Eh= 1.121 V, pH=-1.745) | |
| + 5.7873E-32 Cl2O | | |
| + 3.3475E-32 OH | | |
| + 3.4567E-33 HOOH | | |
| + 1.8091E-33 ONF | | |
| + 3.7532E-35 H2_d | | |
| + 3.7518E-35 H2_d | | |
| + 5.5922E-37 HOO | | |
| + 5.8137E-38 TeO2 | | |
| + 6.7734E-39 NO2F | | |
| + 5.8807E-41 ClO2 | | |
| + 6.5977E-42 TeOH | | |
| + 1.8401E-44 HOF | | |
| + 6.5002E-45 F | | |
| + 7.3454E-46 NO3 | | |
| + 6.5590E-46 HNO | | |
| + 3.1945E-46 TeF | | |
| + 1.7015E-49 H3N_d | | |
| + 1.6202E-49 NH3_d | | |
| + 1.3861E-49 O | | |
| + 1.3442E-49 TeO | | |
| + 9.2837E-52 Cl2O2(g) | | |
| + 9.8595E-53 Cl2O2(g3) | | |
| + 1.4852E-53 H | | |
| + 4.3944E-54 O3 | | |
| + 2.0408E-57 O2F(g2) | | |
| + 6.1973E-59 Cl2O2(g2) | | |
| + 1.1966E-60 OF | | |
| + 2.3297E-61 Te2O2 | | |
| + 1.1624E-62 Te | | |
| + 1.0089E-62 N2O5 | | |
| + 6.4672E-64 Cl[-] | | |
| + 6.4672E-64 H3O[+] | | |
| + 2.8624E-67 F2 | | |
| + 1.5902E-69 ClO3 | | |

```

*****
DELTA H   DELTA G   DELTA V   DELTA S   DELTA Cp
(J)      (J)      (litre)  (J/K)    (J/K)
*****
-6.22407E+05 -4.10145E+05 -1.07250E+02 -7.11930E+02 2.43082E+01

```

```

*****
H         G         V         S         Cp
(J)      (J)      (litre)  (J/K)    (J/K)
*****
-1.61834E+06 -1.74576E+06 1.37049E+01 4.27398E+02 3.10356E+02

```

| | H | G | S | Cp |
|---------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | (J) | (J) | (J/K) | (J/K) |
| gas_real | -1.34797E+05 | -1.71387E+05 | 1.22723E+02 | 1.94986E+02 |
| aqueous | -9.34298E+05 | -9.84796E+05 | 1.69370E+02 | 2.72979E+00 |
| Te2F10_liquid | -1.47364E+05 | -1.53036E+05 | 1.90242E+01 | 1.64368E+01 |
| H2TeO4_solid | -2.76603E+05 | -2.88109E+05 | 3.85929E+01 | 4.26309E+01 |
| TeCl4_solid | -1.25273E+05 | -1.48436E+05 | 7.76888E+01 | 5.35729E+01 |

Total mass/gram = 340.01

Total mass/gram excluding gas_real = 301.73

Databases: EXAM, FTfritz 7.1, FThall 7.1, FThelg 7.1, FTlite 7.1, FTmisc 7.1, FTOxCN 7.1,
Data Search options: include gas ions; organic CxHy.. X(max) = 2; min soln cpts = 2

3 HCl + HNO₃ + 2 HF + Si =

(25,1,g-FactPS,#1) (25,1,liq-FactPS,#1) (25,1,g-FactPS,#1) (25,1,s-FactPS,#1

| | | |
|---|--|---|
| 1.4261 mol gas_ideal (92.756 gram, 1.4261 mol, 34.891 litre, 2.6585E-03 gram.cm-3) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 6.1011 mol aqueous (115.91 gram, 6.1011 mol) (25 C, 1 atm, a=1.0000) | + 0.52975 mol SiO2_Quartz(l) (31.829 gram, 0.52975 mol) (25 C, 1 atm, S1, a=1.0000) |
| 0.35060 N2 | 55.508 H2O_liquid | + 0 mol SiO2_Quartz(l) |
| + 0.35007 Cl2 | + 60.697 H[+] | (25 C, 1 atm, S1, a=1.0000) |
| + 0.29016 SiF4 | + 57.451 Cl[-] | + 0 mol O2Si_SiO2_quartz |
| + 3.7682E-03 H2O_d | + 1.6233 SiF6[2-] | (25 C, 1 atm, S8, a=0.96484) |
| + 3.6110E-03 H2O_d | + 0.17618 HF | + 0 mol O2Si_S9 |
| + 1.7653E-03 HCl | + 2.1893E-02 Cl2 | (25 C, 1 atm, S9, a=0.90028) |
| + 2.2770E-05 HF | + 3.3248E-04 H2SiO3 | + 0 mol SiO2_Quartz(h) |
| + 7.9311E-09 O2_d | + 2.1654E-04 N2 | (25 C, 1 atm, S2, a=0.60294) |
| + 7.9219E-09 O2_d | + 4.3019E-05 H4SiO4 | + 0 mol SiO2_Quartz(h) |
| + 7.4555E-11 (HF)2 | + 2.0298E-06 F[-] | (25 C, 1 atm, S2, a=0.60294) |
| + 2.0306E-13 HOCl | + 9.0823E-07 HF2[-] | + 0 mol O2Si_SiO2_chalcedony |
| + 4.8632E-16 H3F3 | + 3.3642E-10 HOCl | (25 C, 1 atm, S2, a=0.51845) |
| + 3.6956E-19 SiClF3 | + 1.0798E-11 O2 | + 0 mol SiO2_Cristobalite(l) |
| + 2.3057E-19 HONO2 | + 1.4029E-14 NO3[-] | (25 C, 1 atm, S5, a=0.38443) |
| + 2.0914E-19 Cl | + 1.8752E-17 OH[-] | + 0 mol SiO2_Cristobalite(l) |
| + 6.0667E-21 H4F4 | + 1.9733E-19 HONO | (25 C, 1 atm, S5, a=0.38443) |
| + 4.4034E-22 ClO | + 1.4222E-19 ClO[-] | + 0 mol SiO2_Tridymite(l) |
| + 1.2307E-23 Cl2O | + 1.5582E-23 ONO[-] | (25 C, 1 atm, S3, a=0.37887) |
| + 2.0267E-25 ClF | + 8.7814E-24 HOOH | + 0 mol SiO2_Tridymite(l) |
| + 1.0110E-25 H5F5 | + 2.6981E-29 HClO2 | (25 C, 1 atm, S3, a=0.37887) |
| + 1.8710E-28 H6F6 | + 4.2132E-30 ClO2 | + 0 mol SiO2_Tridymite(h) |
| + 8.6343E-29 HOOH | + 4.6522E-33 ClO2[-] | (25 C, 1 atm, S4, a=0.37322) |
| + 9.9011E-30 ONF | + 1.4811E-33 ClO3[-] | + 0 mol SiO2_Tridymite(h) |
| + 5.2905E-30 OH | + 1.1752E-36 ClO4[-] | (25 C, 1 atm, S4, a=0.37322) |
| + 1.7522E-30 ClO2 | + 2.9101E-37 HO2[-] | + 0 mol SiO2_Cristobalite(h) |
| + 1.4231E-30 HOO | + 3.0676E-42 H2 | (25 C, 1 atm, S6, a=0.30293) |
| + 5.9690E-31 NO2F | + 6.6030E-43 NH4[+] | + 0 mol SiO2_Cristobalite(h) |
| + 1.9220E-33 NO3 | + 5.7206E-54 NH3) | (25 C, 1 atm, S6, a=0.30293) |
| + 1.9153E-34 SiCl4 | | + 0 mol O2Si_SiO2_cristobalite-alpha |
| + 2.8202E-35 H7F7 | | (25 C, 1 atm, S3, a=0.27286) |
| + 9.8776E-36 SiCl3F | | + 0 mol O2Si_SiO2_cristobalite |
| + 3.6157E-39 H2_d | | (25 C, 1 atm, S6, a=0.27286) |
| + 3.6144E-39 H2_d | | + 0 mol O2Si_S7 |
| + 3.1788E-39 Cl2O2(g) | | (25 C, 1 atm, S7, a=0.22765) |
| + 3.3760E-40 Cl2O2(g3) | | + 0 mol SiO2_coesite |
| + 1.8346E-41 O3 | | (25 C, 1 atm, S7, a=0.19227) |
| + 4.2897E-42 N2O5 | | + 0 mol SiO2_coesite |
| + 1.5772E-42 HOF | | (25 C, 1 atm, S7, a=0.19227) |
| + 6.4968E-44 HNO | | + 0 mol O2Si_SiO2_coesite |
| + 3.5251E-45 F | | (25 C, 1 atm, S5, a=0.14955) |
| + 2.2319E-45 O | | + 0 mol O2Si_SiO2_cristobalite-beta |
| + 2.1220E-46 Cl2O2(g2) | | (25 C, 1 atm, S4, a=9.8176E-02) |
| + 3.2888E-47 OSiF2 | | + 0 mol H2SiO3_solid |
| + 2.8695E-49 O2F(g2) | | (25 C, 1 atm, S1, a=7.2298E-02) |
| + 7.6293E-55 ClO3 | | + 0 mol O2Si_SiO2NH2O_amourphous |
| + 3.0933E-55 SiF3 | | (25 C, 1 atm, S1, a=5.0125E-02) |
| + 1.6671E-55 ClO3F | | + 0 mol H4SiO4_solid |
| + 1.4577E-55 H | | (25 C, 1 atm, S1, a=3.0782E-02) |
| + 1.0084E-55 H3N_d | | + 0 mol SiO2_liquid |
| + 9.6015E-56 NH3_d | | (25 C, 1 atm, L1, a=1.1311E-02) |
| + 1.0449E-56 OF | | + 0 mol SiO2_liquid |
| + 6.6536E-58 SiHF3 | | (25 C, 1 atm, L1, a=1.1311E-02) |
| + 1.5392E-59 FONO2 | | + 0 mol H2Si2O5_solid |
| + 8.4181E-68 F2) | | (25 C, 1 atm, S1, a=7.4973E-03) |
| | | + 0 mol H6Si2O7_solid |
| | | (25 C, 1 atm, S1, a=3.1101E-03) |
| | | + 0 mol SiF4_liquid |
| | | (25 C, 1 atm, L1, a=1.1677E-04) |
| | | + 0 mol SiO2_stishovite |
| | | (25 C, 1 atm, S8, a=1.5628E-09) |
| | | + 0 mol SiO2_stishovite |
| | | (25 C, 1 atm, S8, a=1.5628E-09) |
| | | + 0 mol HONO2_liquid |

```

(25 C, 1 atm, L1, a=2.6990E-18)
+ 0 mol HOOH_liquid
(25 C, 1 atm, L1, a=3.0661E-26)
+ 0 mol SiCl4_liquid
(25 C, 1 atm, L1, a=6.9884E-34)
+ 0 mol H_fcc_A1
(25 C, 1 atm, S1, a=1.0527E-34)
+ 0 mol H_liquid
(25 C, 1 atm, L1, a=5.3574E-35)
+ 0 mol NH5F2_solid
(25 C, 1 atm, S1, a=4.4799E-50)
+ 0 mol NH4F_solid
(25 C, 1 atm, S1, a=2.8680E-50)

```

```

DELTA H DELTA G DELTA V DELTA S DELTA Cp
(J) (J) (litre) (J/K) (J/K)
*****
-1.18030E+06 -1.00217E+06 -8.74373E+01 -5.97475E+02 6.40742E+02

```

```

H G V S Cp
(J) (J) (litre) (J/K) (J/K)
*****
-2.17574E+06 -2.32858E+06 3.48905E+01 5.12643E+02 9.16246E+02

```

```

H G S Cp
(J) (J) (J/K) (J/K)
gas_ideal -6.71056E+05 -7.72449E+05 3.40076E+02 2.52551E+02
aqueous -1.02224E+06 -1.06715E+06 1.50604E+02 6.39991E+02
SiO2_Quartz(l) -4.82439E+05 -4.88988E+05 2.19633E+01 2.37039E+01

```

Total mass/gram = 240.49

Total mass/gram excluding gas_ideal = 147.74

Databases: EXAM, FTfzt 7.1, FThall 7.1, FThelg 7.1, FTlite 7.1, FTmisc 7.1, FTOxCN 7.1,
Data Search options: include gas ions; organic CxHy.. X(max) = 2; min soln cpts = 2