



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**FACULTAD DE QUÍMICA.**

**Metodología de análisis químico de escorias del proceso de obtención de oro y plata Merrill- Crowe utilizando espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).**

**TESIS.**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA.**

**PRESENTA**

**Tania Juanchi Jimeno.**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.**

**AÑO 2017.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO.**

**PRESIDENTE:** Profesor: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ.  
**VOCAL:** Profesor: CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA.  
**SECRETARIO:** Profesor: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES.  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: CLAUDIA FLORES VARGAS.  
**2º. SUPLENTE:** Profesor: BLANCA PAZ DÍAZ.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 208 Y 209 EDIFICIO "D" DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
METALÚRGICA.**

**FACULTAD DE QUÍMICA UNAM.**

**ASESOR DELTEMA:** Ciro Eliseo Márquez Herrera.

**SUSTENTANTE:** Tania Juanchi Jimeno.

# I. Índice General.

I. Índice General.....	3
II. Índice de tablas.....	6
Capítulo I.....	7
1. Resumen.....	7
2. Justificación.....	8
3. Objetivos.....	10
3.1. Objetivos Generales.....	10
3.2. Objetivos Específicos.....	10
4. Hipótesis.....	10
Capítulo II.....	11
5. Introducción.....	11
5.1. Proceso de Concentración.....	11
5.1.1. Hidrometalurgia en el Proceso “Merrill-Crowe”.....	12
5.1.1.1. Ventajas del Proceso Merrill-Crowe.....	13
5.1.1.2. Desventajas del Proceso Merrill-Crowe.....	13
5.1.2. Mejoras en el Proceso Merrill-Crowe.....	14
5.1.3. Pirometalurgia.....	15
5.2. Fundición del Doré.....	15
5.3. Escorias Metalúrgicas.....	16
5.3.1. Características de las Escorias Metalúrgicas.....	16
5.3.2. Química de las Escorias Metalúrgicas.....	17
5.3.3. La Acidez y Basicidad de las Escorias.....	18
5.3.4. Diagramas de Fase.....	18
5.4. Composición de los Fundentes.....	18
5.5. Técnicas de Preparación de Muestra.....	20
5.5.1. Fusión Alcalina.....	20
5.5.2. Horno de Microondas Analítico (MW).....	21
5.6. Técnicas de Análisis.....	23
5.6.1. Rayos X.....	23
5.6.2. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.....	23
5.6.3. Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).....	25

5.6.3.1.	Instrumentación del ICP-OES. ....	26
5.6.3.1.1.	Plasma. ....	26
5.6.3.1.2.	Nebulizador. ....	29
5.6.3.1.3.	Nebulizador de Flujo Cruzado (Cross-Flow). ....	30
5.6.3.1.4.	Bomba Peristáltica. ....	31
5.6.3.1.5.	Antorcha.....	32
5.6.3.1.6.	Radio Frecuencia. ....	33
5.6.3.1.7.	Sistema Óptico.....	33
5.6.3.1.8.	Sistema de Detección.....	34
5.6.3.1.9.	Información obtenida por ICP-OES. ....	36
5.6.3.1.10.	Ventajas del ICP-OES. ....	37
5.6.3.1.11.	Desventajas del ICP-OES.....	37
5.7.	Verificación del Método. ....	37
5.7.1.	Linealidad. ....	38
5.7.2.	Precisión. ....	39
5.7.3.	Repetibilidad.....	39
5.7.4.	Exactitud. ....	40
5.7.5.	Límite de Detección (LOD). ....	40
5.7.6.	Límite de Cuantificación. ....	40
5.7.7.	Sensibilidad Analítica.....	41
<b>Capítulo III.</b>	.....	<b>42</b>
<b>6. Desarrollo experimental.</b>	.....	<b>42</b>
6.1.	Equipo y material utilizado. ....	43
6.2.	Reactivos. ....	44
6.3.	Tratamiento de escorias.....	45
6.4.	Preparación de la muestra.....	46
6.4.1.	Limpieza del material. ....	46
6.4.2.	Fusión Alcalina en Crisol de Platino.....	47
6.4.2.1.	Formación del fundente.....	47
6.4.2.2.	Disgregación.....	47
6.4.3.	Horno de microondas.....	48
6.4.3.1.	Digestión .....	49
6.5.	Análisis de muestras.....	50
6.5.1.	Fluorescencia de Rayos X.....	51

6.5.2.	Espectroscopia de Emisión Atómica con ICP .....	53
6.6.	Curva de Calibración.....	53
6.7.	Optimización de condiciones .....	56
6.8.	Verificación del método. ....	58
6.8.1.	Linealidad.....	58
6.8.2.	Precisión. ....	58
6.8.3.	Repetibilidad.....	58
<b>Capítulo IV</b>	.....	<b>59</b>
<b>7. Resultados y Análisis de Resultados.</b>	.....	<b>59</b>
7.1.	Espectroscopia de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) 59	
7.1.1.	Digestión y disgregación de muestras de escorias.....	59
7.1.2.	Calibración.....	59
7.1.3.	Resultados de ICP-OES.....	64
7.1.4.	Verificación del Método. ....	66
7.1.4.1.	Linealidad.....	66
7.1.4.1.1.	Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ). ....	66
7.1.4.2.	Precisión. ....	67
7.1.4.3.	Interferencias espectrales. ....	68
7.1.4.4.	Repetibilidad.....	72
7.1.5.	Graficas de Resultados de ICP-OES. ....	73
7.2.	Fluorescencia de Rayos X .....	77
7.3.	Conjunto de resultados.....	79
<b>Capítulo V.</b>	.....	<b>83</b>
<b>8. Conclusiones.</b>	.....	<b>83</b>
8.1.	Conclusiones Generales. ....	83
8.2.	Conclusiones Particulares.....	83
8.3.	Otras Conclusiones.....	84
<b>Capítulo VI.</b>	.....	<b>85</b>
<b>Anexo I. Glosario.</b>	.....	<b>85</b>
<b>Capítulo VII.</b>	.....	<b>89</b>
<b>9. Referencias.</b>	.....	<b>89</b>
9.1.	Bibliografía.....	89

## II. Índice de tablas.

- **Tabla 1.** Reactivos que se utilizaron para la digestión y/o análisis químico de escorias de oro y plata. (pp. 45).
- **Tabla 2.** Nomenclatura de las muestras. La muestra 1,2 y 3 corresponden al lote F-69, la 4,5 y 6 al lote F-66 y la 7,8 y 9 al lote F-68. La M indica que la digestión fue realizada utilizando el horno de microondas analítico y la F por medio de la fusión alcalina. (pp. 47).
- **Tabla 3.** Tabla que representa la nomenclatura, cantidad de muestra y cantidad de fundente utilizado en el proceso de digestión utilizando la técnica de fusión alcalina en crisol de platino. (pp. 48).
- **Tabla 4.** Programa de digestión que se llevó a cabo para disgregar químicamente las escorias de oro. (pp. 50).
- **Tabla 5.** Tabla que representa la nomenclatura y la cantidad de muestra utilizada en el proceso de digestión efectuado con horno de microondas analítico. (pp. 50)
- **Tabla 6.** Tabla que muestra los elementos analizados con detalle y su respectiva categoría. (pp. 52).
- **Tabla 7.** Estándares madre utilizados (marca Perkin Elmer) y las concentraciones de los elementos que contenidos. (pp. 54).
- **Tabla 8.** Condiciones de operación para optimización del ICP-OES durante el análisis de escorias de oro y plata. (pp. 57).
- **Tabla 9.** Alineación de la óptica en el ICP-OES respecto al Manganeso 257.61 nm. (pp. 57).
- **Tabla 10.** Resultados del blanco de calibración. Nombre del elemento analizado, longitud de onda ( $\lambda$ ), límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) del equipo (mg/L) y del método (% masa). (pp. 65).
- **Tabla 11.** Datos obtenidos por ICP-OES dónde se identifica el analito en cuestión, la concentración obtenida en mg/L, el % en masa del analito, el límite de detección, RSD Y SD. Digestión efectuada por fusión alcalina. (pp. 66).
- **Tabla 12.** Datos obtenidos por ICP-OES dónde se identifica el analito en cuestión, la concentración obtenida en mg/L, el % en masa del analito, el límite de detección, RSD Y SD. Digestión efectuada con horno de microondas. (pp. 68).
- **Tabla 13.** Elementos encontrados utilizando diferentes técnicas de análisis químico (Fluorescencia de rayos X e ICP-OES). Los elementos subrayados se encontraron saturados. (pp. 80).
- **Tabla 14.** Composiciones de fundentes y los elementos encontrados en las escorias analizadas. (pp. 81).
- **Tabla 15.** Componentes representativos de las escorias analizadas, su respectiva concentración promedio y desviación estándar en el análisis por ICP-OES y FRX. (pp. 81).

# Capítulo I.

## 1. Resumen.

El presente trabajo tiene como finalidad el crear una metodología de análisis químico de escorias originarias del proceso de obtención de oro y plata Merrill-Crowe que permita conocer la composición de dichas muestras a través de dos métodos de digestión, la disgregación por fusión alcalina con crisol de platino y la digestión utilizando un horno de microondas (MW). Estos dos métodos fueron seleccionados debido a que la matriz en cuestión es muy estable, por lo tanto, requiere de técnicas y reactivos específicos para lograr su correcta digestión. La técnica de análisis utilizada fue la espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés “Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy”), debido a los excelentes límites de detección y el amplio intervalo lineal que presenta. Además, esta técnica es sumamente utilizada en la industria minera debido a su capacidad de análisis multielemental que permite agilizar el manejo de las muestras.

Actualmente no existe una metodología para el análisis químico de escorias del proceso de obtención de oro y plata, por ello, el objetivo del presente trabajo es aportar dicha metodología a la industria. Al conocer la composición de las escorias, se podrá dictaminar y mejorar la composición de los fundentes adicionados durante el proceso de recuperación y concentración de los metales en cuestión, esto disminuirá considerablemente las pérdidas en elementos de interés a fin de garantizar la optimización del proceso.

Los datos obtenidos en el análisis vía espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado (ICP-OES) indicaron que los dos métodos de digestión fueron efectivos, se evaluaron y cuantificaron los elementos de interés presentes en las escorias problema a fin de determinar el mejor proceso de digestión para dichas muestras. Además, se verificó la metodología de análisis con parámetros como linealidad, precisión y repetibilidad.

Con el propósito de corroborar los datos obtenidos del análisis químico por ICP-OES, se analizaron las escorias de oro y plata con la técnica de fluorescencia de rayos X. Dichos resultados mostraron cierta similitud de concentración en los elementos leídos.

Los elementos analizados con mayor relevancia fueron Na, B, Si, C, Ca, Mg, Cu, Au y Ag por ser componentes principales de las escorias y del baño metálico. De estos elementos, únicamente se analizó el Ca, Cu, Ag y Au por fluorescencia ya que los demás elementos no cumplieron con las características apropiadas para ser analizados con ésta técnica.



## 2. Justificación.

Las escorias metalúrgicas son sustancias producidas durante el proceso de recuperación o de concentración de metales. Dichas sustancias tienen una serie de funciones fundamentales durante el proceso de fusión, sin su presencia, el correcto funcionamiento de los hornos metalúrgicos sería imposible.

Las escorias metalúrgicas tienen como función limpiar el baño metálico producido a fin de concentrar los metales de interés, en este caso son el oro y la plata. La limpieza tiene como función concentrar las impurezas generadas durante la fusión. Su composición se basa en mezclas de óxidos metálicos fundidos y sales oxidadas ( $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O$ ,  $Na_2O/K_2O$ ) con pequeñas proporciones de compuestos como: sulfuros, fluoruros, fosfatos, carburos, boratos o nitruros. [1]

El poder escorificante de un óxido metálico depende de sus propiedades para manifestar afinidades químicas y eutécticas. Un buen escorificante reaccionará químicamente con alguno de los óxidos de la mezcla. Si el compuesto es de carácter fundente significa que esta sustancia, al tener un bajo punto de fusión, tendrá la capacidad de aportar esta propiedad a los componentes del baño metálico y promoverá la fusión de toda la mezcla. A la temperatura en la cual todos los componentes se encuentran fundidos, se le conoce como temperatura líquida.

Es de suma importancia identificar esta temperatura en matas y en escorias para poder conocer, controlar y optimizar la fusión. Las temperaturas de inicio del proceso de fusión, en un sistema binario o ternario, serán las correspondientes a la formación de composiciones eutécticas (binarias o ternarias). Posteriormente, el resto de fases sólidas o bien se irán disolviendo en la fase líquida conforme aumenta la temperatura o se descompondrán peritéticamente (punto de fusión incongruente) dando lugar a una nueva fase sólida. Finalmente, la última fase sólida en disolverse en el fundido, se identificará con el campo de cristalización primario del pseudoternario. [1]

Si se pudiera conocer la composición de las escorias y se analizaran a fondo, se podría inferir la mejor composición que requieren los fundentes para poder obtener un mejor rendimiento y al finalizar el proceso, los elementos de interés estén concentrados únicamente en la fusión y todas las impurezas del baño metálico estén en las escorias.

Actualmente no existe una metodología de análisis químico que satisfaga dicha cuestión. Por ello, se efectuó un análisis con ICP-OES utilizando dos métodos de digestión, la disgregación por fusión alcalina y la digestión con horno de microondas analítico. Además, los datos obtenidos se corroboraron con el análisis vía fluorescencia de rayos X.

Los elementos analizados con mayor relevancia fueron Na, B, Si, C, Ca, Mg, Cu, Au y Ag por ser componentes principales de las escorias y del baño metálico.

Al comparar la técnica de fluorescencia de rayos X con ICP-OES, se obtuvo cierta similitud en las concentraciones de Ca, Cu, Ag y Au. Los demás elementos relevantes, no cumplieron con las características apropiadas para ser analizados con XRF.

**Palabras clave:** Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés), digestión por microondas (MW, por sus siglas en inglés), fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), escoria, fundente, fusión, digestión, límite de detección, análisis multi-elemental, fusión alcalina, horno de microondas.

### **3. Objetivos.**

#### 3.1. Objetivos Generales.

- Desarrollar una metodología para digerir muestras de escorias utilizando fusión alcalina en crisol de platino y horno de microondas analítico.
- Desarrollar una metodología analítica usando espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) para la evaluación y cuantificación de elementos presentes en muestras de escorias metalúrgicas.
- Comparar los resultados entre las 2 técnicas de análisis químico (espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente y fluorescencia de rayos X).

#### 3.2. Objetivos Específicos.

- Obtener las mejores condiciones de operación del espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, incluyendo flujos de argón, potencia y tipo de nebulizador.
- Realizar el estudio espectral de las posibles interferencias que se pueden presentar entre los diferentes elementos a analizar.
- Cuantificar los elementos principales y residuales que componen las escorias del proceso de obtención de oro y plata Merrill-Crowe.

### **4. Hipótesis.**

- Desarrollando una metodología analítica en la cual se digiere por fusión alcalina o con horno de microondas analítico, será posible caracterizar químicamente muestras de escorias provenientes del proceso de concentración de oro y plata contribuyendo en la eficiencia del mismo.

## Capítulo II.

### 5. Introducción.

Desde hace miles de años el Oro y la Plata han fascinado al hombre por su espectacular belleza y sencilla manipulación, siendo de los metales más antiguos que se conocen y que han desempeñado un papel colosal en casi todas las culturas de la tierra. Debido a sus magníficas propiedades físicas y químicas, estos metales han alcanzado una infinidad de usos con altos valores económicos, destacando la ornamenta y los circuitos eléctricos.

Antiguamente su beneficio era más sustentable debido a los placeres encontrados, en ellos se podían extraer fácilmente pepitas de oro. Un claro ejemplo fue el río de California en 1949, ya que más de 90 000 personas procedentes de todo el mundo desembarcaron en este estado con la esperanza de hacerse ricos. Con base en exploraciones y métodos de concentración gravimétricos, se lograron extraer más de 20 millones de onzas de oro en el río y 50 millones de onzas de oro fluvial de las colinas de California. Esto fue antes de encontrar las betas madre y producir cientos de minas con las cuales se saqueó toda esta zona. [33]

En 1886 hubo otra fiebre del oro descontrolada en Sudáfrica, sus yacimientos se encuentran de 3 a 4 km bajo tierra convirtiéndose en el pozo minero más profundo del mundo “Witwatersrand”. Este conjunto de depósitos, en los cuales se recupera plata e iridio como subproductos de refinación del oro, se han extraído 1 500 millones de onzas de oro, esto equivale a la mitad del oro conocido en el mundo y los expertos estiman que aún se puede recuperar el doble de la producción. La mina “Witwatersrand” es un caso excepcional que a pesar del saqueo realizado, se esperan varios años de vida útil en este pozo minero. Por desgracia, la mayoría de los yacimientos ricos en oro “Placeres” han sido explotados por completo y se han tenido que buscar vías alternas de concentración en las cuales basta con tener un par de miligramos de oro/kilogramo de mena para ser un depósito beneficiable. [33]

#### 5.1. Proceso de Concentración.

El oro y la plata son elementos comúnmente asociados en los minerales beneficiables. El proceso de concentración consiste en disminuir el tamaño de partícula por medio de una trituración y molienda hasta llegar a un tamaño de liberación conveniente para el mecanismo de concentración. Estos mecanismos pueden ser gravimétricos, por flotación, paneo, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, etc. [14]

Actualmente, la inexistencia de placeres ha provocado que el beneficio del oro sea más complejo debido a que los procesos de concentración deben alcanzar concentraciones comerciales de manera rentable. Un yacimiento de oro se considera explotable industrialmente con 0.005 g/ton [14], a diferencia de otros metales en los cuales la concentración de las rocas primarias debe ser mucho mayor.

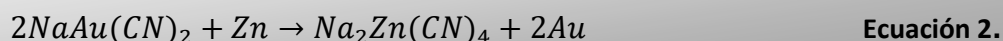
### 5.1.1. Hidrometalurgia en el Proceso “Merrill-Crowe”.

El proceso Merrill-Crowe es un mecanismo comúnmente utilizado en la industria para concentrar el oro y consiste en una lixiviación del mineral molido mediante una solución cianurada de menos del 0.3 % de concentración de  $NaCN$  o  $KCN$ . Durante el proceso Merrill-Crowe, la solución concentrada de oro y plata pasa a un clarificador en donde se asientan los restos más densos del proceso. Posteriormente, los restos son enviados a tanques de agitación para seguir sometidos a un proceso de lixiviación con aguas circundantes, se filtra por medio de filtros de tambor y la solución resultante se mezcla con la primera solución lixiviada para obtener una mayor recuperación. [10]

La adición de cal en la pulpa de cianuro se realiza para evitar la hidrólisis y para neutralizar los componentes ácidos que se pudieran presentar en el mineral. La clarificación perfecta de la solución es el factor más importante para obtener el precipitado de oro de manera eficiente. [7, 10]

A la solución concentrada y previamente filtrada, se le hace pasar a través de una columna de desaireación al vacío y posteriormente se realiza un proceso de cementación en donde se adiciona zinc para precipitar el oro y la plata de la solución concentrada. Este proceso es ocasionado ya que el oro y la plata son más nobles que el zinc y el medio de trabajo es propicio para reducir los dos metales hasta su estado elemental con casi 99 % de eficiencia. Cabe destacar que el pH se ajusta con  $CaO$  para tener buen rendimiento en el proceso. [7]

La reacción que corresponde al proceso de cementación se muestra a continuación.



*Ecuación 1 y 2. Reacciones generadas durante el proceso de cementación. [7]*

### 5.1.1.1. Ventajas del Proceso Merrill-Crowe.

- Es un proceso sencillo.
- Bajos costos de operación y mantenimiento.
- Se trabaja con grandes cantidades de alimentación y de concentrados.

### 5.1.1.2. Desventajas del Proceso Merrill-Crowe.

- Se requiere de un tratamiento previo a la precipitación de los concentrados.
- El proceso es sensible a la interferencia de iones.
- Si se tiene baja cantidad de concentrados, se requiere mayor cantidad de zinc para cementar 1 onza de metal.

En la figura 1 se muestra el diagrama de flujo que corresponde al proceso Merrill Crowe.

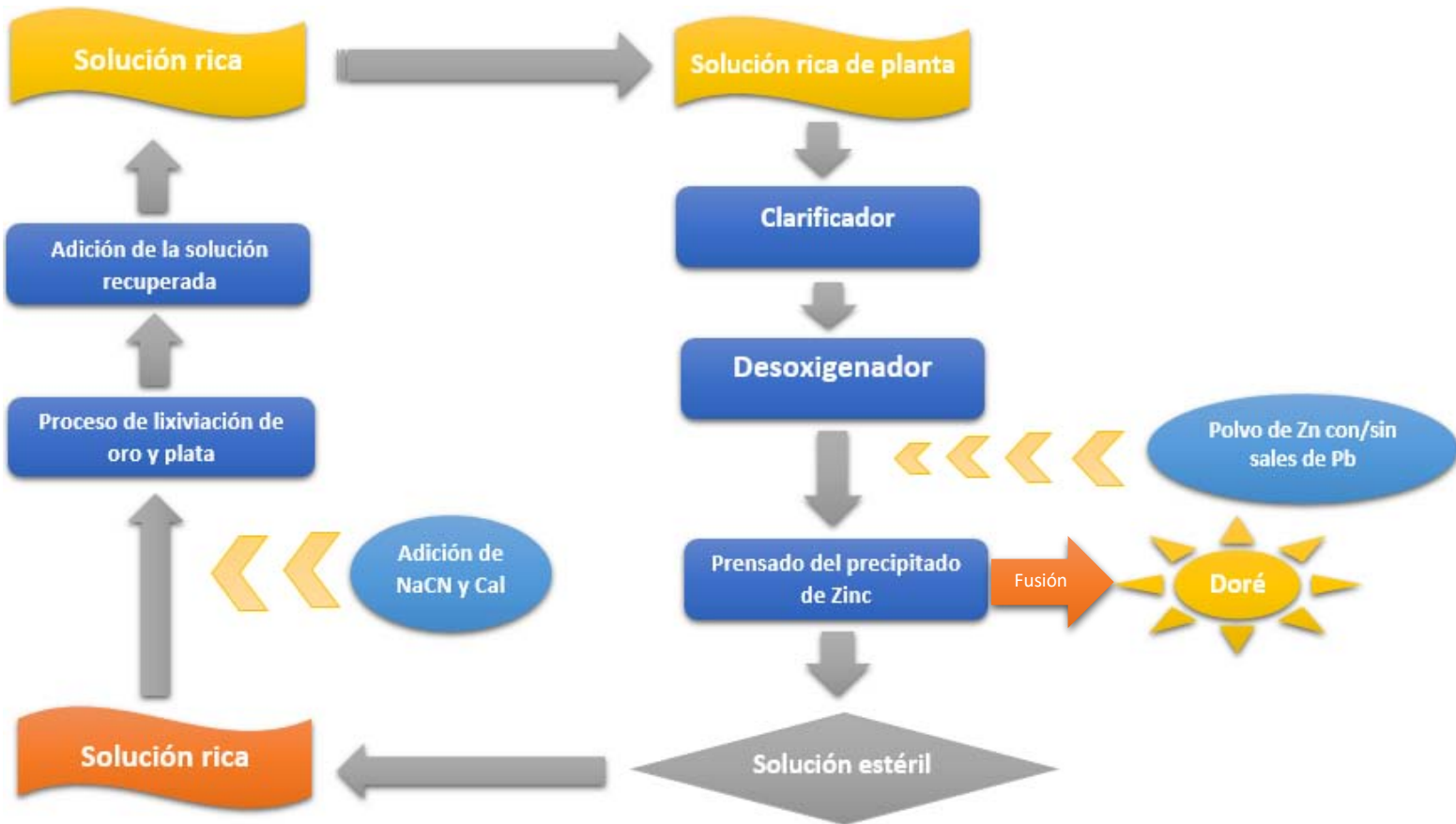


Figura 1. Diagrama de flujo para la recuperación del oro y de la plata en el proceso Merrill-Crowe. [7]

### 5.1.2. Mejoras en el Proceso Merrill-Crowe.

- Debido a que el zinc es fácilmente pasivable, se utiliza *Zn* grado electrolítico en polvo (300 mallas) para aumentar la superficie específica en la precipitación y acelerar la cinética de la reacción. [10]
- La deaeración de soluciones con oro previa a la cementación, reduce considerablemente el consumo de zinc causado por la oxidación y aumenta la eficiencia del proceso. [10]
- Se requiere aproximadamente de un pH 10 para que se lleve a cabo la reacción y el *Cu* disuuelto no precipite en altas cantidades. [10]

El siguiente esquema mostrado a continuación en la figura 2 representa el proceso de recuperación vía hidrometalúrgica Merrill-Crowe.

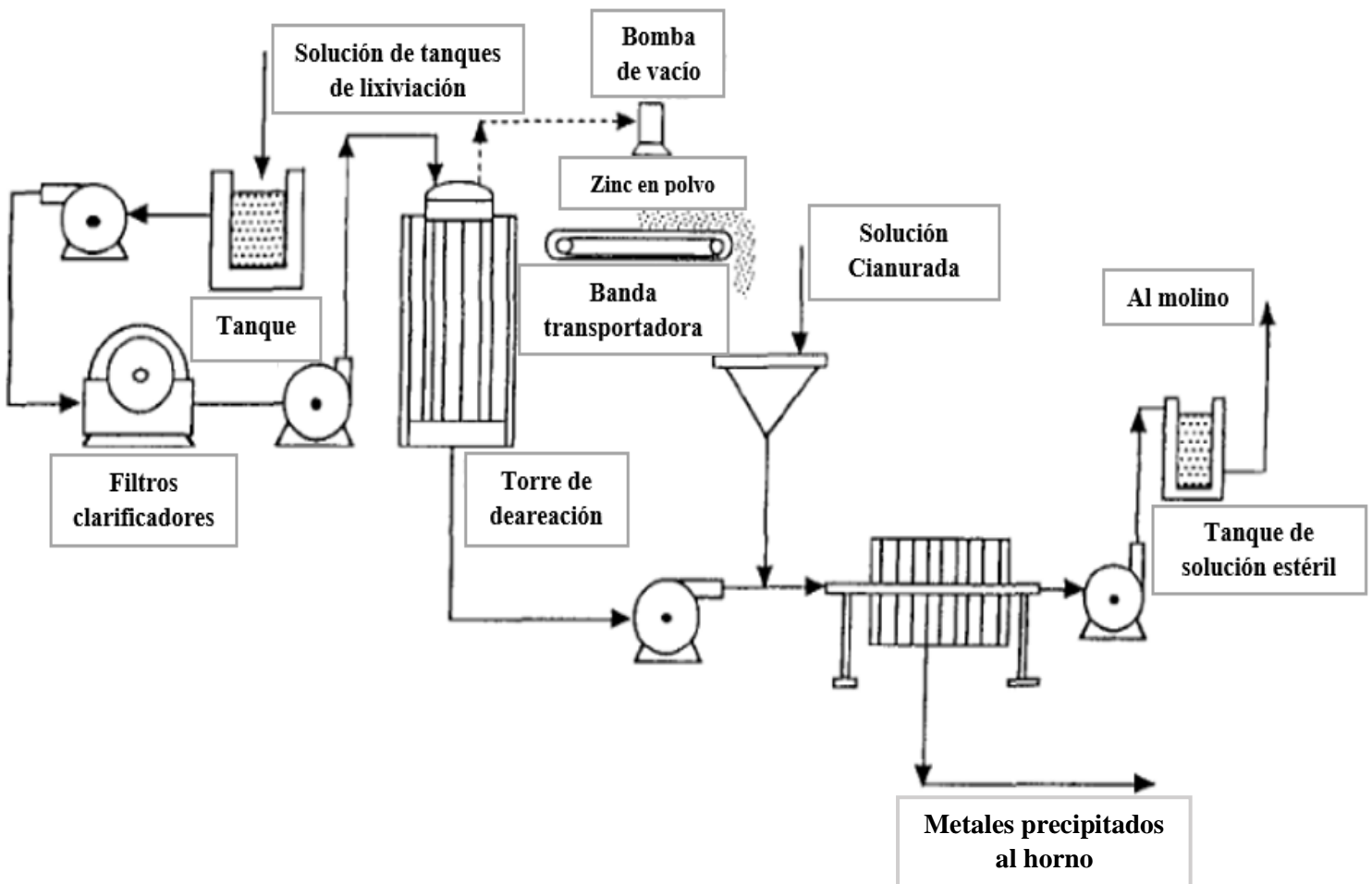


Figura 2. Representación esquemática de la recuperación de metales por precipitación Merrill-Crowe. [10]

### 5.1.3. Pirometalurgia.

El precipitado obtenido en la cementación con zinc es enviado a hornos de inducción en donde se adiciona una mezcla de fundentes que constan de:

- Óxido de magnesio
- Fluorita
- Sílice
- Bórax
- Nitrato de Sodio

La función primordial de los fundentes es recolectar las impurezas del metal y concentrarlas en la fase de la escoria, esta fase es fácilmente separable e idealmente debe tener menor densidad al baño metálico. [17]

Se carga la mezcla al horno de inducción en donde se calienta a 1300 °C aproximadamente para llevar a cabo las escorificaciones correspondientes y lograr el aumento considerable en la ley de los metales de interés. Se separan las impurezas y los metales son vaciados en moldes. Los lingotes obtenidos son conocidos como doré y concentran gran cantidad de oro en su composición, aunque todavía llevan algunas impurezas asociadas a la plata y al cobre. [9]

### 5.2. Fundición del Doré.

Al vaciar el metal fundido que formará los lingotes de doré, se toma una muestra representativa del proceso, con la cual se analiza la composición del lingote y se crea una guía de los parámetros necesarios para su correspondiente refinación:

- Tiempo de proceso que asegura la homogenización.
- Temperatura necesaria para alcanzar la fusión de los componentes de la aleación.
- Fundentes que se deben adicionar para mejorar la calidad del Doré.

De acuerdo con el diagrama binario Ag-Au, la plata tiene un punto de fusión de 962 °C y el oro de 1064 °C, por lo tanto, entre mayor sea el contenido de oro, mayor será el punto de fusión en la aleación. [12, 13]

En caso de no oxidar por completo el cobre o de retirarlo parcialmente junto con las escorias formadas durante la fusión, este elemento alterará el punto de fusión de la aleación. Dicha cuestión se requiere analizar con detalle en un diagrama ternario de



Ag-Au-Cu, como se muestra en la figura 3. Normalmente la carga es sometida a 1 200-1 300 °C para asegurar la fusión de sus componentes y se encuentra en presencia de fundentes formadores de escoria que propician la refinación del Doré. [12]

La figura 3 corresponde al diagrama ternario Ag-Au-Cu.

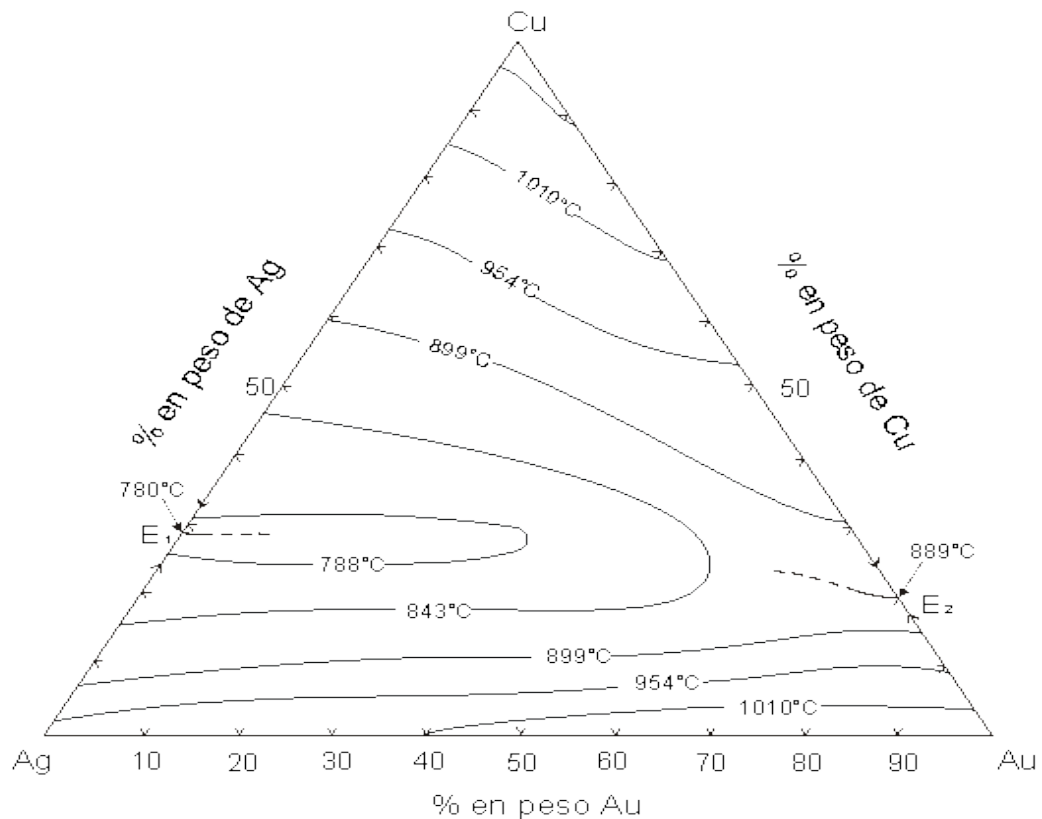


Figura 3. Diagrama ternario Ag-Au-Cu. [18]

### 5.3. Escorias Metalúrgicas.

#### 5.3.1. Características de las Escorias Metalúrgicas.

Con base en estudios minuciosos que toman en cuenta los parámetros mencionados anteriormente, se propone la proporción de ciertos fundentes que otorguen las siguientes propiedades a las escorias resultantes de la fusión.

- Baja viscosidad
- Menor densidad que los metales a recuperar
- Alta fluidez
- Alta solubilidad de los óxidos de los metales básicos
- Bajo punto de fusión
- Insolubilidad de los metales preciosos
- Bajo desgaste refractario por corrosión o abrasión

[13]

### 5.3.2. Química de las Escorias Metalúrgicas.

La mayoría de las escorias metalúrgicas son silicatos fundidos con aluminatos, fosfatos, plumbatos, antimonatos, boratos y fluoruros, con mayor o menor cantidad de constituyentes ácidos. [8]

Las escorias de extracción se forman a partir de los óxidos de la ganga mineral, la cual funde a una temperatura razonable gracias a la adición de un fundente adecuado. Para asegurar un alto rendimiento, la escoria debe tener una solubilidad menor al de los óxidos del metal que se encuentran en la fusión. Comúnmente se tienen flujos de  $CaO$  y  $FeO$  en la ganga silícea y arena sílice en la ganga caliza. [8]

Las escorias de refinación son preparadas especialmente para ser capaces de absorber los óxidos, las impurezas del metal y puede incorporar reactivos químicos para convertir esas impurezas en forma soluble o volátil. De esta forma se mejora el control de la temperatura durante la fundición, se minimiza la reoxidación del metal líquido final antes de pasar al molde y se reduce la cantidad de residuos en la fundición del metal para garantizar el aumento de su respectiva ley al finalizar el proceso.

Las escorias contienen óxidos ácidos como el  $SiO_2$  y óxidos básicos como el  $CaO$  que pueden ser fuertes o débiles. La teoría iónica explica el significado de estas clasificaciones y representa sus propiedades físicas y químicas con base en diferentes estudios como: difracción de rayos X en la sílice y silicatos, medidas de viscosidad, tensión superficial y conductividad eléctrica. A pesar de que no se sabe con precisión el mecanismo del efecto de los fluoruros, se sabe que provocan una reducción en la viscosidad, la cual podría ser ocasionada por los iones  $Ca^{2+}$  enlazados a grupos de  $SiO_4^{4-}$  en una estructura débilmente polimerizada, la formación de iones  $CaF^+$  hace imposible la construcción de esa cadena y de esta forma se mantiene una baja viscosidad. [8]

### 5.3.3. La Acidez y Basicidad de las Escorias.

La basicidad de las escorias se da cuando se tienen iones libres de  $O_2^{-2}$ , a diferencia de las escorias ácidas. Las escorias ácidas tienen una alta capacidad para incorporarse en más estructuras complejas y atacan los refractarios que se forman por óxidos básicos y viceversa. [8]

### 5.3.4. Diagramas de Fase.

Se ha dado énfasis en los estudios de las fases líquidas de las escorias, ya que refleja las propiedades y estructuras de las fases correspondientes debajo de las temperaturas líquidas. La información precisa sobre la viscosidad, posición y la composición particular en los sistemas ternarios y superiores es, por supuesto, muy importante para la obtención de rendimientos deseados. [8]

## 5.4. Composición de los Fundentes.

**Bórax o Atincar:** El borato de sodio está en forma anhidra ( $Na_2B_4O_7$ ), funde a 742 °C y provoca una disminución del punto de fusión para toda la carga. Cuando se funde es muy viscoso y cuando se encuentra al rojo vivo se convierte en un ácido fluido fuerte, el cual disuelve y capta prácticamente todos los óxidos metálicos (tanto ácidos como básicos). [13]

Grandes cantidades de bórax pueden perjudicar la fusión causando una escoria dura y poco homogénea. Además, un exceso de bórax puede dificultar la separación de fases debido a la reducción del coeficiente de expansión de la escoria y su acción de impedir la cristalización. [13]

**Sílice:** El dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) funde a 1713 °C, es el fundente ácido más fuerte y disponible que se tiene. Se combina con óxidos metálicos para formar cadenas de silicato estables. Las escorias con alto contenido de sílice son extremadamente viscosas y retienen metálicos en suspensión. Cuando la sílice se mezcla con bórax, se forman cadenas de borosilicatos, los cuales no sólo tendrán una alta solubilidad para óxidos metálicos base, sino que ofrecen buena fluidez al fundido. [13]

**Nitro:** El nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ), se añade para oxidar los metales básicos en la carga. Este compuesto es un agente oxidante muy poderoso cuyo punto de fusión es de 308 °C. A bajas temperaturas el nitro se funde sin alteraciones pero con temperaturas entre 500 °C y 600 °C se descompone produciendo oxígeno, el cual oxida a los sulfuros y algunos metales como el hierro, cobre y zinc. Se debe

controlar la adición de nitrógeno porque al liberar oxígeno ocasiona una reacción vigorosa que puede ocasionar desbordamiento en el crisol. [13]

**Carbonato de sodio:** El carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ), es un fundente básico poderoso que funde a  $851\text{ }^\circ\text{C}$ . En presencia de sílice, el carbonato de sodio forma silicato de sodio con el desprendimiento de dióxido de carbono. Estos silicatos reaccionan con una variedad de óxidos básicos para formar silicatos complejos. Además, debido a la facilidad natural para formar sulfatos alcalinos, también actúa como desulfurizante y un agente oxidante. El uso del ( $Na_2CO_3$ ) proporciona transparencia a la escoria, pero en cantidades excesivas origina escorias pegajosas e higroscópicas que son difíciles de remover del doré. [13]

**Fluoruro de calcio:** Conocido como fluorita ( $CaF_2$ ), tiene un punto de fusión de  $1418\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando se funde es muy fluido y es capaz de mantener en suspensión partículas sin fundir, sin afectar la fluidez de la escoria. Reduce la viscosidad porque es un eficiente rompedor de cadenas silicatadas. Aun en pocas cantidades, el fluoruro de calcio ( $CaF_2$ ) tiende a atacar el crisol y puede causar pérdida del bórax por volatilización del trifluoruro de boro ( $BF_3$ ). [13]

Los principales fundentes en los que se basa la composición de la escoria del proceso de fusión de oro y plata, como es el caso del bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), se muestran a continuación en la figura 4 que corresponde al diagrama ternario ( $B_2O_3 - Na_2O - SiO_2$ ). [13]

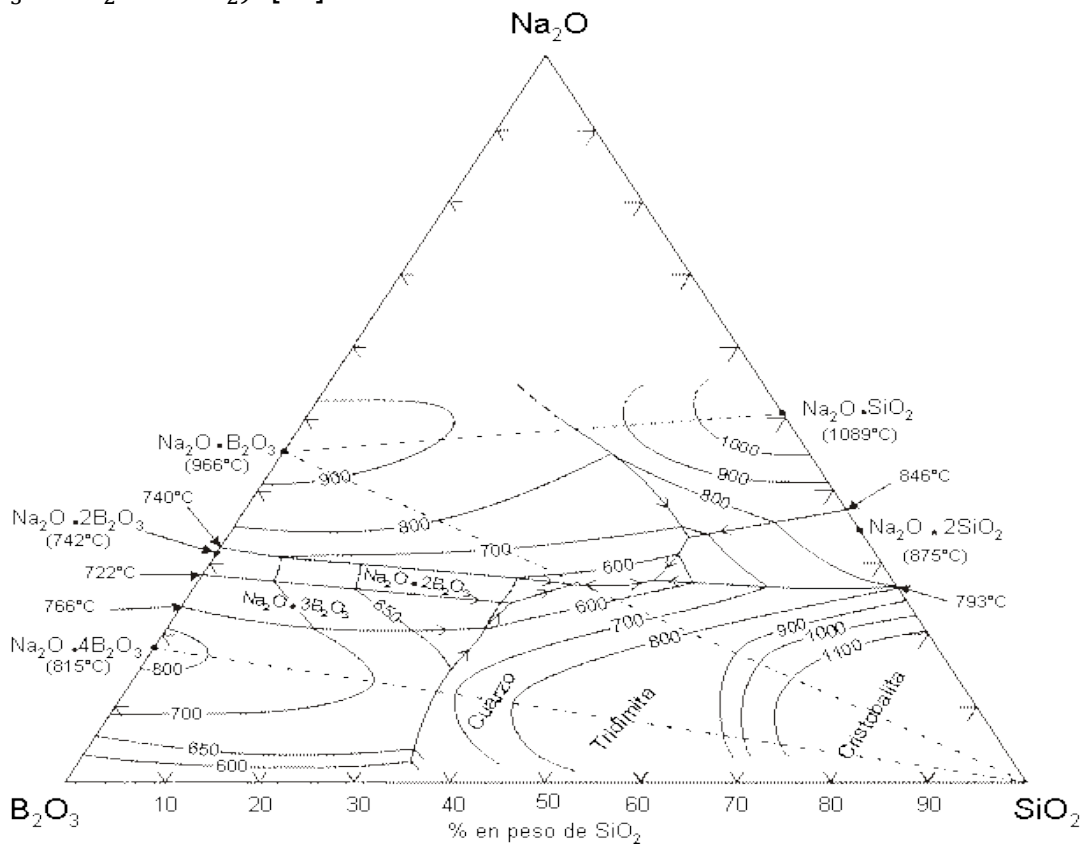


Figura 4. Diagrama Ternario del Sistema ( $B_2O_3 - Na_2O - SiO_2$ ). [18]

## 5.5. Técnicas de Preparación de Muestra.

### 5.5.1. Fusión Alcalina.

El objetivo de la fusión alcalina es transformar sustancias difíciles de solubilizar en sales o compuestos que se puedan disolver con mayor facilidad, este proceso se efectúa con ayuda de ciertos fundentes. Los tres componentes esenciales de una fusión son la muestra, el fundente y un agente no humectante. Es posible añadir otros productos químicos para asegurar la oxidación completa de la muestra o para cambiar las propiedades químicas del fundente. El compuesto formado será un paso intermedio entre la muestra original y la muestra final que se utilizará en el análisis, esta muestra final podrá ser un sólido cristalino o un líquido. [24]

La fusión alcalina requiere que la muestra se encuentre finamente molida, idealmente se realiza la molienda mediante un crisol de ágata para evitar la incorporación de impurezas externas en la composición de la muestra; Una vez realizada la correspondiente molienda, se mezcla perfectamente con el fundente seleccionado y posteriormente se coloca en el crisol para someter a un calentamiento por medio del mechero Fischer que llevará la muestra hasta el punto de fusión. El metaborato de litio es un fundente idóneo por su alta solubilidad en óxidos, el cual cristaliza al ser enfriado, su punto de fusión ronda en los 850 °C. [24]

Los crisoles pueden ser de níquel, de porcelana o de platino, según la naturaleza de la fusión y no es recomendable pasar más de la mitad de su capacidad, ya que se podrían tener derrames, los cuales alterarían la precisión del análisis. [20]

En la figura 5 se observa la fusión alcalina realizada en crisol de platino.



*Figura 5. Fusión alcalina utilizando crisol de platino y mechero Fischer.*

Cuando se llega al punto de fusión, los enlaces que mantenían sólida la muestra y que complicaban la disgregación química han sido transformados por enlaces de menor energía que son mucho más sencillos de romper a fin de digerir la muestra. Con el objetivo de preservar la microestructura lograda, el crisol que contiene la fusión es sometido a un temple en un baño de hielo. El sólido resultante se digiere con ayuda de reactivos y se somete a un calentamiento para acelerar la digestión química.

Es importante resaltar que la fusión alcalina es una técnica eficiente, sencilla de realizar y además no demora mucho su ejecución si se requieren hacer estudios a pequeña escala.

#### 5.5.2. Horno de Microondas Analítico (MW).

La digestión por medio de microondas es uno de los procedimientos estándar más utilizados en la preparación de muestras para el análisis elemental en química analítica.

El mecanismo de calentamiento del horno consiste en generar ondas electromagnéticas, las cuales son absorbidas por la solución. En el agua, al tener un comportamiento polar, se generan rotaciones en los dipolos y provocan choques iterativos, los cuales culminan en el calentamiento localizado de la solución. Algunos de los factores más importantes que pueden afectar el calentamiento son: la concentración, carga y movilidad iónica, además de las propiedades físicas de la solución como la viscosidad.

Los magnetrones son los dispositivos responsables de generar dichas microondas al transformar la energía eléctrica en energía electromagnética.

El material que compone los envases de digestión es sumamente importante porque debe ser resistente a las altas temperaturas y presiones con las cuales se trabaja, transparente a las microondas a fin de permitir el calentamiento de la solución, inerte ante los reactivos de digestión y su limpieza debe ser sumamente eficiente. Por ello, los envases de digestión son de teflón, ya que este material cumple con las características especificadas anteriormente. [28]

El proceso de digestión en horno de microondas analítico, consiste en calentar una pequeña proporción de la muestra junto con los ácidos recomendados en los vasos de digestión sellados con su respectivo seguro. La temperatura máxima de trabajo normalmente está entre 180-220 °C, dependiendo del tipo de muestra y del equipo. A esta temperatura se produce la degradación parcial o completa de la muestra. Los reactivos más utilizados para la mineralización de las muestras en el horno de microondas son: Ácido nítrico, ácido clorhídrico, agua oxigenada y en algunos casos

se utiliza ácido fluorhídrico para lograr la digestión de ciertas matrices difíciles de digerir. [28]

Una vez finalizado el programa de digestión, se lleva a cabo el enfriamiento de los recipientes, ya que éstos han sido sometidos a altas temperaturas y presiones. De no trabajar con las medidas de precaución adecuadas, se podrían generar accidentes poniendo en riesgo la seguridad del personal. Además del enfriamiento correspondiente al programa de trabajo seleccionado, se efectúa un segundo enfriamiento durante 20 minutos con agua recirculada a temperatura ambiente. Disminuir la temperatura previa a la abertura de los recipientes evita en gran medida la volatilización de reactivos y de muestra digerida, de no ser así, podría invalidar dicho proceso por la imprecisión ocasionada.

La elección de los reactivos depende del origen y de la matriz de la muestra. El resultado tras la digestión es una disolución acuosa ácida de la muestra propicia para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas.

La gran ventaja de la digestión con horno de microondas analítico frente a la digestión en vaso abierto convencional, es la posibilidad de controlar en forma precisa parámetros como la presión, temperatura y potencia, que aumentan la velocidad de calentamiento y dan la posibilidad de digerir la muestra en tiempos muy reducidos de una manera simple y eficaz. Las aplicaciones de esta técnica van desde estudios del medio ambiente, pasando por la agricultura, la alimentación, la industria petroquímica y geoquímica, en metales, cerámicos, plásticos, etc. [28]

Además de ser una técnica muy eficiente, también es más segura, ya que la reacción se lleva a cabo con los envases cerrados. Los envases de digestión también cuentan con seguros de sellado en caso de que ocurra algún tipo de anomalía durante el proceso.

Asimismo, el consumo de reactivos disminuye debido a que la volatilización es casi nula y los reactivos se encuentran todo el tiempo en exposición con la muestra, lo cual también contribuye a la rápida digestión.

A pesar de todas las ventajas de esta técnica, también se presentan algunas desventajas que deben ser consideradas al seleccionar los procesos que optimizarán la metodología de trabajo. La principal desventaja es el costo del horno de microondas debido a la gran inversión requerida, además del mantenimiento y de los consumibles requeridos. Esta situación no es un gran factor que pueda afectar en la selección de la técnica de digestión si es que los beneficios logrados y los resultados analíticos obtenidos satisfacen las necesidades del usuario.

## 5.6. Técnicas de Análisis.

Las técnicas de análisis químico vía espectroscópica han tenido un gran avance tecnológico durante los últimos años. En algunos casos la muestra se debe digerir previamente, en otros casos, la muestra puede analizarse directamente. Dependiendo del origen y de las características del análisis se determina la técnica más factible que cumple con las características estipuladas. Algunos parámetros tomados en cuenta son:

- Tipo de muestra.
- Límites de detección.
- Precisión requerida.
- Número de muestras.
- Número de analitos.
- Habilidad del operador.
- Capital de inversión.
- Costo operacional.

### 5.6.1. Rayos X.

Los rayos X, descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895, son radiaciones electromagnéticas producidas cuando se incide un haz de electrones en el tubo de rayos X y éste golpea el ánodo metálico (normalmente compuesto por cobre o tungsteno), el electrón es detenido cuando colisiona con el blanco y parte de su energía es difractada. Las radiaciones son de la misma naturaleza que la luz, la diferencia es la longitud de onda, la de los rayos X (0.5-2.5 Å) es considerablemente menor en comparación con la luz (6 000 Å). [4,6]

El haz incidido para producir los rayos X consiste en ondas electromagnéticas que tienen asociados un campo eléctrico y uno magnético. Dicho haz es caracterizado por distintas propiedades como son: frecuencia, energía, longitud de onda y número de onda. [4,6]

La detección de rayos X consiste en descomponer y analizar la luz emitida por cierta sustancia al ser excitada en sus diferentes frecuencias constituyentes. Este proceso se realiza con un espectroscopio en el que las diferentes frecuencias son colimadas mediante un lente y posteriormente atraviesan un prisma que las refracta. [4, 6]

### 5.6.2. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.

Es un conjunto de técnicas espectroscópicas que se utilizan en la determinación de estructuras electrónicas de los materiales mediante la excitación por rayos X



(radiación superior a la ultravioleta). Esta técnica es muy utilizada en el análisis de estructuras cristalinas y muestras sólidas.

La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés “X-Ray-fluorescence”) determina la concentración de elementos químicos contenidos en la muestra mediante la medición del espectro XRF. Comúnmente este ensayo es no destructivo, ya que el análisis se puede determinar directamente de la muestra sólida. Es por ello que esta técnica es utilizada en varias áreas de la industria (minería, biología, medicina, control ambiental, geología, etc.). [4, 30]

La limitación de esta técnica se encuentra en las bajas intensidades de la radiación fluorescente; no obstante es fácil conseguir la detección de unas cuantas partes por millón de un elemento. El análisis cuantitativo que se lleva a cabo, se realiza al comparar las intensidades con sustancias estándar de composición conocida. Este análisis tiene muchas ventajas por ser sumamente eficiente, es un análisis no destructivo, bastante sencillo, efectivo y muy rápido de realizar. [4]

En la figura 6 se observa un equipo de fluorescencia de rayos X portátil el cual es comúnmente utilizado para análisis en campo.

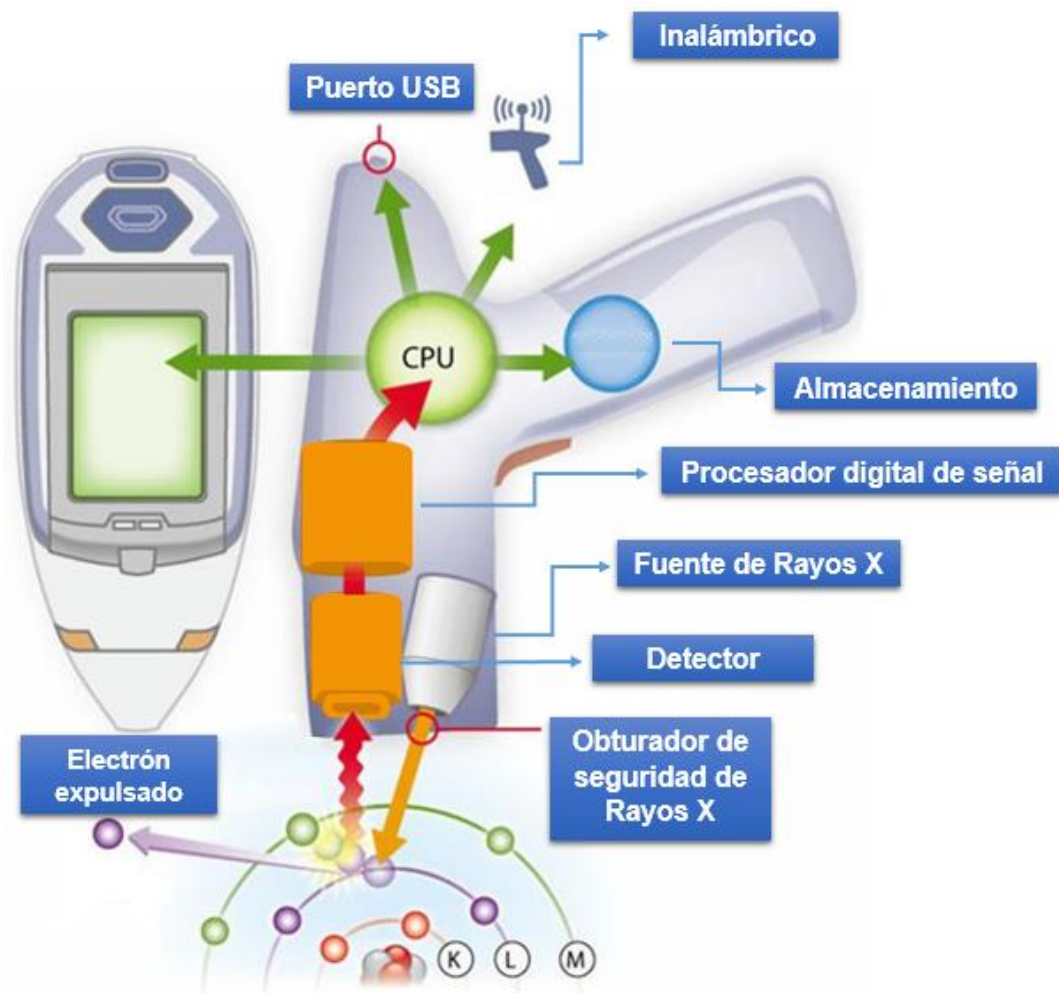


Figura 6. Equipo de fluorescencia de rayos X portátil con calidad de laboratorio. [41]

### 5.6.3. Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).

La espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente ICP-OES (por sus siglas en inglés “Inductively coupled plasma optical emission spectrometry”), es una de las técnicas analíticas más utilizadas para la determinación de trazas de elementos en una gran variedad de matrices las cuales comúnmente se digieren previamente. Esta técnica se basa en la emisión espontánea de fotones de los átomos e iones que han sido excitados en la descarga, además es una técnica multielemental en donde se pueden leer más de 70 elementos en una misma corrida. [21]

El equipo ICP-OES está constituido por un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y de un espectrómetro de emisión óptica. El ICP es una fuente de ionización generada al aplicar energía en la bobina de carga, la cual rodea el extremo superior de la antorcha y se encuentra conectada a un generador de radiofrecuencia (RF). [21, 22]

Esta técnica consiste en la introducción continua de la muestra líquida por medio de una bomba peristáltica que pasa por un sistema de nebulización para producir un aerosol de la muestra que es transportado por el argón hacia el canal central del plasma. El núcleo del plasma acoplado tiene una temperatura aproximada de 6 800 K, por lo que provoca varios procesos en el rocío de la muestra que está ingresando al ICP. El aerosol de la muestra es desolvatado, vaporizado, atomizado, excitado y/o ionizado. [21]

La excitación producida dará las características particulares de cada elemento y la radiación será detectada y relacionada como concentración. [21]

A continuación se presenta la figura 7 en la cual se representan los procesos llevados a cabo en el equipo ICP-OES.

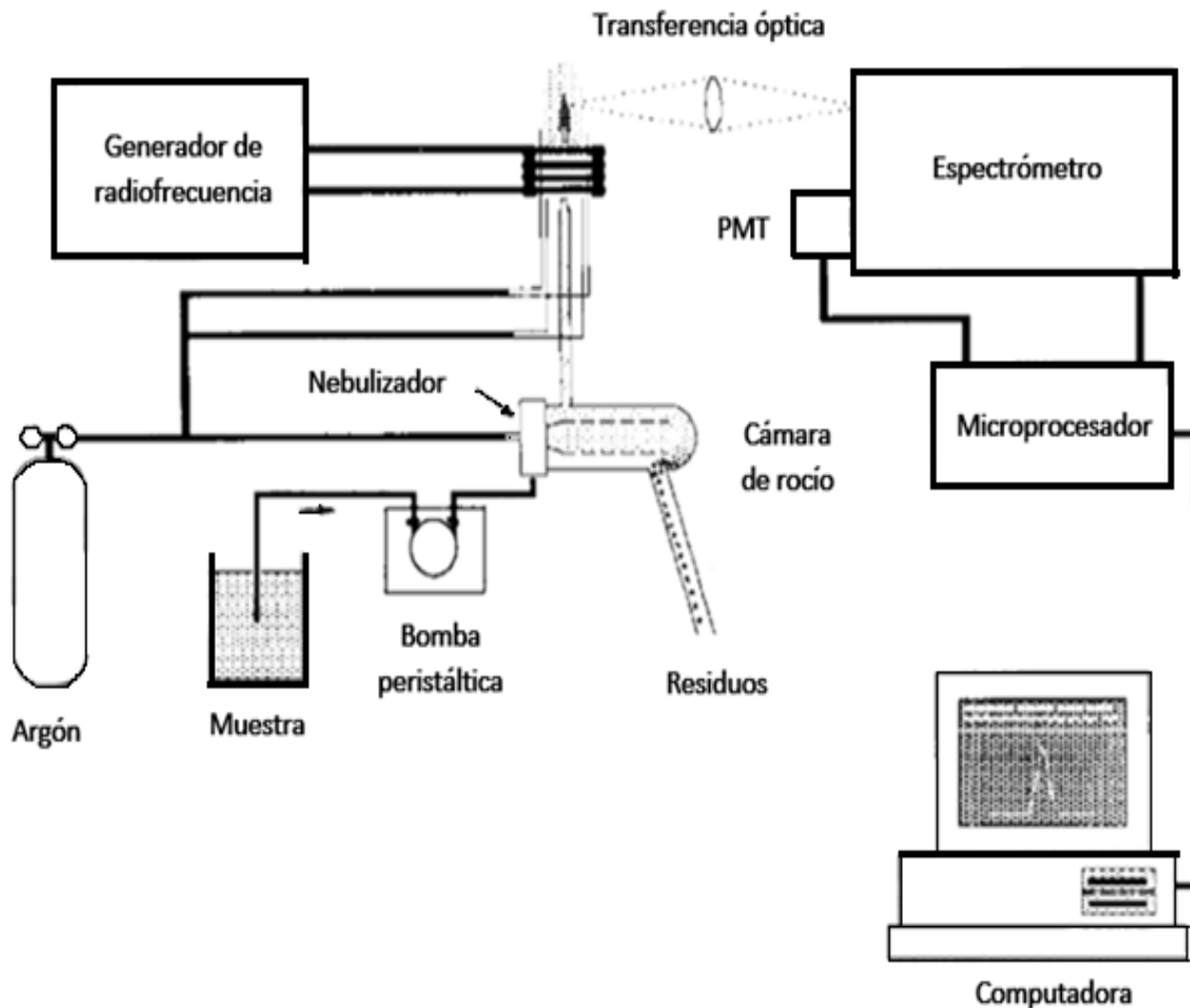


Figura 7. Layout del Espectroscopio de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. [21]

### 5.6.3.1. Instrumentación del ICP-OES.

#### 5.6.3.1.1. Plasma.

El plasma se genera cuando el argón es dirigido a través de la antorcha, la cual consta de tres tubos concéntricos de cuarzo, y se aplica un chispazo. El primer proceso, que ocurre en la zona de precalentamiento del plasma formado (PHZ, por sus siglas en inglés “Preheating-Zone”) es la desolvatación, ya que el disolvente asociado es eliminado y se producen partículas microscópicas de sal. Posteriormente estas partículas se descomponen vaporizando y atomizando. [21]

Los siguientes procesos, que se llevan a cabo en la zona inicial de radiación (IRZ, por sus siglas en inglés “Initial Radiation Zone”) y en la zona de análisis normal

(NAZ, por sus siglas en inglés "Normal Analytical Zone"), consisten en excitar e ionizar la muestra para que los átomos o iones emitan su radiación característica y posteriormente se pueda cuantificar dicha emisión con base en una relación directamente proporcional entre la radiación emitida y la concentración del elemento en cuestión. Se cree que estos procesos ocurren como resultado de las colisiones de los átomos con electrones energéticos provocados por la alta temperatura. [21]

En la figura 8 se observa la antorcha y el plasma identificado con sus respectivas zonas.

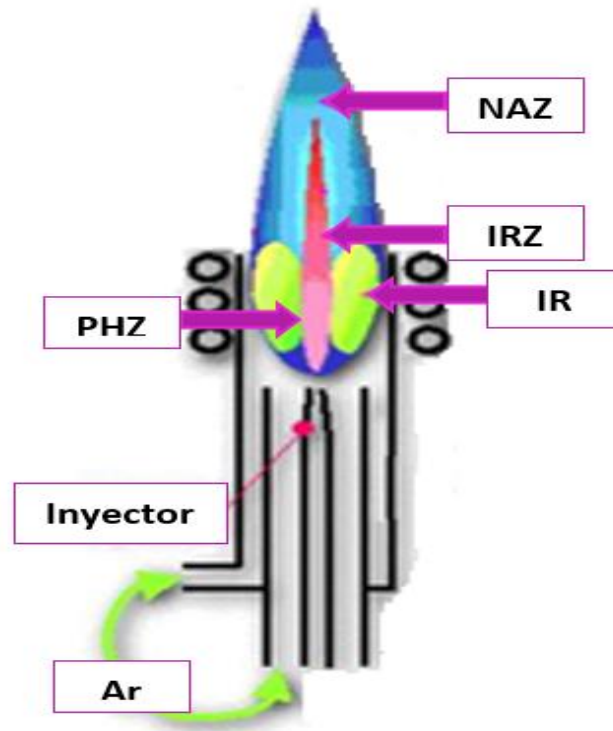


Figura 8. Representación en sección transversal de la descarga y de las regiones del plasma. [21].

Imagen modificada. [37]

La zona donde se lleva a cabo la medición espectrométrica se le conoce como zona analítica normal y la emisión atómica que emana el plasma se puede observar en una configuración radial o axial, dependiendo de la conveniencia del análisis (altas concentraciones o bajas concentraciones). Para la visión axial se utiliza un flujo de aire a alta velocidad, el cual se encuentra perpendicular a la dirección del flujo del plasma a fin de poder ver la luz emitida dentro del plasma. Esta visión es 10 veces más sensible que la visión radial. En el caso de la visión radial, la antorcha cuenta con una ranura por donde pasa radialmente la luz emitida respecto al flujo del plasma. En ambos casos, la radiación emitida por las muestras será separada por el sistema óptico, tal y como se menciona en la sección 5.6.4.1.7. [21]

Las ventajas ocasionadas al utilizar ICP-OES, a diferencia de otros métodos como hornos o llamas, se producen por las altas temperaturas de trabajo. Se permite vaporizar, atomizar, excitar e ionizar, de una manera eficiente y reproducible, gran variedad de elementos presentes en la muestra. Además, reduce o elimina gran cantidad de interferencias químicas que se podrían encontrar en los diferentes métodos debido a que, el aerosol producido, está rodeado por el plasma aproximadamente por 2 milisegundos. Este tiempo es suficiente para eliminar interferencias de la matriz.

En la figura 9 se observan los procesos mencionados durante el análisis utilizando la técnica ICP-OES.

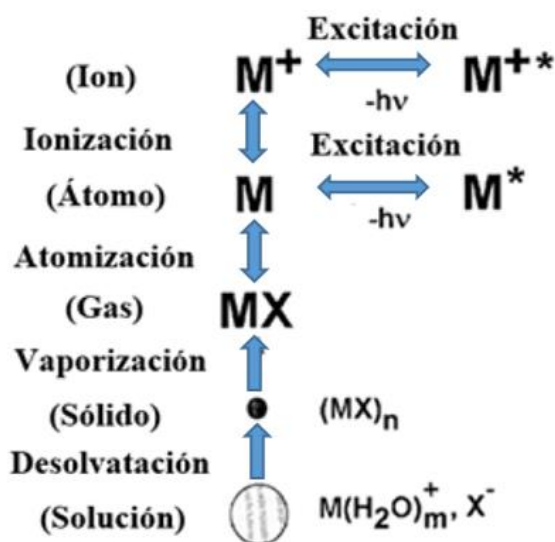


Figura 9. Procesos que tienen lugar cuando una gota de muestra se introduce en un ICP-OES. [21]

A pesar de que esta técnica ha tenido un gran desarrollo científico y es notablemente reconocida por su alta eficiencia y buen desarrollo en diferentes industrias, ICP-OES no es una técnica infalible. Debido a que los límites de detección corresponden a concentraciones sumamente bajas, el desarrollo de los procedimientos involucrados como es la preparación de estándares, blancos y muestras, la configuración de los parámetros como longitudes de onda y puntos de corrección de fondo se deben realizar con sumo cuidado. Dichos parámetros determinarán si los resultados son aceptables o inaceptables. [21]

En la figura 10 se representa la tabla periódica con los límites de detección de los elementos que pueden ser determinados al utilizar el ICP-OES.

**Límites de detección ICP-OES**  
( $\mu\text{g/L}$ )

Li 0.3	Be 0.1											B 1	C 40	N na																		
Na 3	Mg 0.1											Al 3	Si 4	P 30	S 30	Cl na																
K 20	Ca 0.02	Sc 0.3	V 0.5	Ti 0.5	Cr 2	Mn 0.4	Fe 2	Co 1	Ni 5	Cu 0.4	Zn 1	Ga 4	Ge 20	As 20	Se 50	Br na																
Rb 30	Sr 0.06	Y 0.3	Nb 5	Zr 0.8	Mo 3		Ru 6	Th 5	Pd 3	Ag 1	Cd 1	In 9	Sn 30	Sb 10	Te 10	I na																
Cs 10	Ba 0.1	La 1	Hf 4	Ta 15	W 8	Re 5	Os 0.4	Ir 5	Pt 10	Au 4	Hg 1	Tl 30	Pb 10	Bi 20																		
<table border="1" style="display: inline-table; margin: 0 10px;"> <tbody> <tr> <td>Ce 5</td> <td>Pr 1</td> <td>Nd 1</td> </tr> <tr> <td>Th 70</td> <td></td> <td>U 15</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1" style="display: inline-table;"> <tbody> <tr> <td>Sm 2</td> <td>Eu 0.1</td> <td>Gd 1</td> <td>Tb 2</td> <td>Dy 2</td> <td>Ho 0.4</td> <td>Er 1</td> <td>Tm 0.6</td> <td>Yb 0.3</td> <td>Lu 0.2</td> </tr> </tbody> </table>																	Ce 5	Pr 1	Nd 1	Th 70		U 15	Sm 2	Eu 0.1	Gd 1	Tb 2	Dy 2	Ho 0.4	Er 1	Tm 0.6	Yb 0.3	Lu 0.2
Ce 5	Pr 1	Nd 1																														
Th 70		U 15																														
Sm 2	Eu 0.1	Gd 1	Tb 2	Dy 2	Ho 0.4	Er 1	Tm 0.6	Yb 0.3	Lu 0.2																							

Figura 10. Tabla periódica que representa los elementos posibles de determinar por el ICP-OES y sus respectivos límites de detección. *Imagen modificada. [21]*

#### 5.6.3.1.2. Nebulizador.

La introducción de la muestra es uno de los procesos más críticos en donde se produce la mayor parte de errores aleatorios o sistemáticos que pueden afectar críticamente los resultados obtenidos al utilizar la técnica de espectroscopia de emisión atómica con ICP. Estos errores pueden ser originados por contaminación en la cámara de nebulización, por obstrucciones que podrían afectar la precisión del análisis o por fugas en los tubos de conexión. [26]

La nebulización es el proceso más selectivo que se lleva a cabo en la dicha técnica y consiste en convertir la muestra líquida en un aerosol muy fino, el cual podrá ser transportado al plasma. Únicamente las gotas más finas de la neblina formada pueden ingresar al plasma para continuar con el proceso de desolvatación, vaporización, atomización, ionización y excitación. Idealmente, se deberían generar puras gotas con el tamaño idóneo para ingresar en el plasma y de esta forma obtener una excelente reproducibilidad. Se utilizan fuerzas neumáticas o fuerzas mecánicas ultrasónicas para lograr que el tamaño de las gotas en el aerosol generado sea propicio para la técnica de análisis llevada a cabo. [21]

Existen diferentes tipos de nebulizadores que son seleccionados con base en distintas características como es: el origen de la matriz, la precisión deseada, los reactivos utilizados en la disgregación química, etc. Si se satisfacen dichas

características, se asegurará la optimización de la aplicación del nebulizador y por lo tanto se proporcionará mejor calidad en los análisis deseados. [21]

Normalmente se utilizan nebulizadores de fuerzas neumáticas que ocupan el flujo de gas a alta velocidad para crear la neblina de la muestra. El nebulizador concéntrico de vidrio de tipo neumático es utilizado típicamente en ICP-OES ya que, en esta cámara, la muestra es introducida a través de un capilar a una región de baja presión creada por un gas que fluye a alta velocidad en el extremo del capilar en el interior de cada nebulizador. Al combinar la baja presión y la alta velocidad del gas, rompen la solución en un aerosol fino y reproducible, el cual proporciona una buena sensibilidad y estabilidad. [21]

Debido a su composición, este tipo de nebulizadores son muy propensos a rupturas y además no son adecuados para uso con digestiones que hayan requerido ácido fluorhídrico (HF). Existen otro tipo de nebulizadores como son el micro nebulizador concéntrico (MCN), de flujo cruzado, Babington o el nebulizador de ranura V. [21]

El diámetro de las gotas que pasan al plasma, son de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y esto corresponde del 1 al 5% de la muestra que es introducida al nebulizador y el resto es redirigido hacia los desechos. [21]

#### 5.6.3.1.3. Nebulizador de Flujo Cruzado (Cross-Flow).

Este tipo de nebulizador cuenta con gemas (Gem-Tips), las cuales permiten la correcta nebulización de la muestra sin algún tipo de reacción que afecte la precisión del proceso. Comúnmente se utiliza en muestras que contienen mayor concentración de sólidos disueltos (hasta 20 %). Con bajo flujo en el gas nebulizador, es sumamente útil en líneas espectrales con altas energías de excitación y proporciona un plasma más robusto. El nebulizador Cross-Flow requiere una tapa final para su uso con cámaras de nebulización tipo Scott. [21]

En la figura 11 se puede observar el nebulizador Cross-Flow con una vista más específica en la introducción de la muestra, la cual corresponde a la sección A y la introducción del gas argón, el cual corresponde a la sección B.

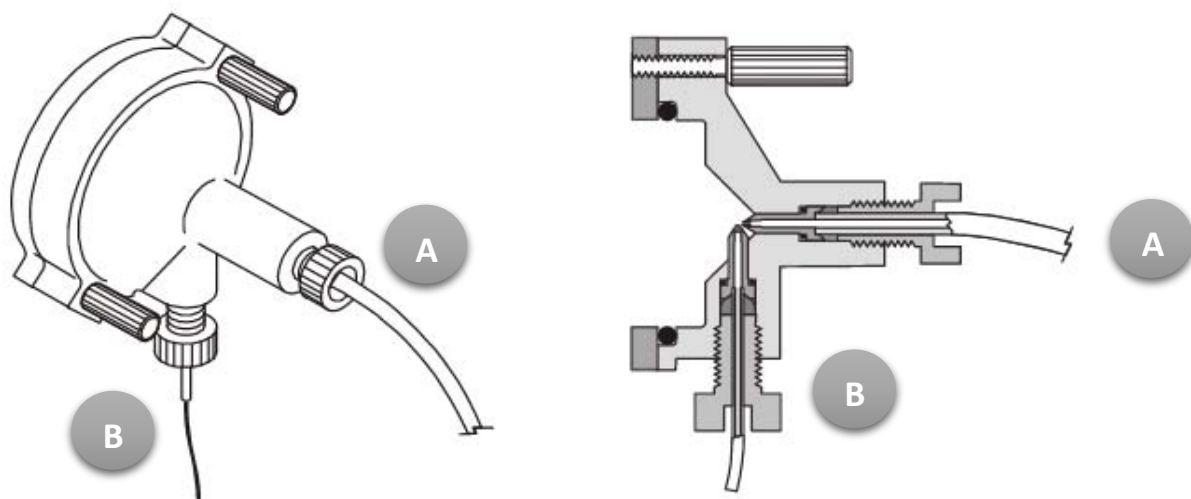


Figura 11. Gem-Tips del nebulizador de flujo cruzado y extremo de la tapa. [21]

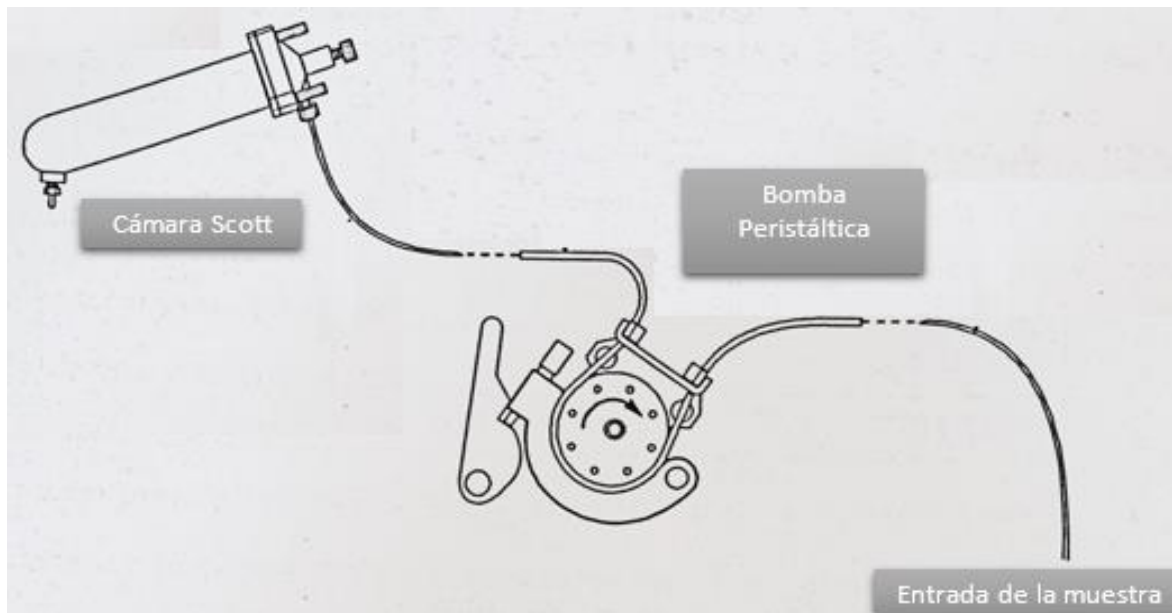
#### 5.6.3.1.4. Bomba Peristáltica.

Algunos de los nebulizadores requieren que la solución sea bombeada hacia el nebulizador, como es el caso del tipo Cross-Flow, Babington, de ranura V y en el ultrasónico. [21]

La bomba peristáltica es exclusiva para ICP-OES y consiste en una serie de rodillos los cuales empujan la solución de la muestra a través de las mangueras utilizando un proceso de peristalsis. Este proceso es idóneo, ya que la muestra nunca se encuentra en contacto directo con la bomba y únicamente se tiene contacto con las mangueras de polipropileno, las cuales son utilizadas para transportar la solución. Al efectuar dicho proceso, se evita la contaminación en la muestra, aunque se provoca un constante deterioro en las mangueras transportadoras de la solución. Se debe realizar un mantenimiento constante asegurando que las condiciones son idóneas, en caso contrario, se debe actuar rápidamente a fin de cumplir con los parámetros requeridos. [21]

En la figura 12 se observa la bomba peristáltica y la cámara de nebulización tipo Scott, las cuales son utilizadas para introducir la muestra.





*Figura 12. Entrada de la muestra por medio de bomba peristáltica y nebulizada con Cámara Scott [21].*

#### 5.6.3.1.5. Antorcha.

Las antorchas contienen tres tubos concéntricos de cuarzo que están unidos. El tubo interno es el que contiene el plasma y el gas que pasa a altas velocidades entre los dos tubos exteriores de la antorcha. Comúnmente al flujo del gas se le conoce como flujo refrigerante y se utilizan entre 7-15 litros por minuto para evitar que la alta temperatura alcanzada por el plasma afecte el equipo. [21]

Una de las desventajas de este tipo de antorcha es que no es resistente a la corrosión con ácido fluorhídrico (HF) y en algunos casos este reactivo es requerido para poder digerir la matriz de la muestra en cuestión. La antorcha requiere un cuidado y mantenimiento minucioso, en caso de que alguna parte de la antorcha llegara a dañarse, toda la antorcha deberá ser remplazada.

En la figura 13 se muestra la antorcha de cuarzo utilizada en ICP-OES.



*Figura 13. Antorcha utilizada en ICP-OES [21].*

#### 5.6.3.1.6. Radio Frecuencia.

La radiofrecuencia generada (RF) está entre 700–1 500 Watts de potencia y es transferida al gas del plasma a través de una bobina de carga, la cual rodea el tubo externo de la antorcha y este tubo es refrigerado con agua. Comúnmente la composición de la bobina es de cobre. La frecuencia con la que operan la mayoría de los generadores de radiofrecuencia para ICP-OES está entre 27 a 56 MHz. [21]

#### 5.6.3.1.7. Sistema Óptico.

Sin importar la visualización que tenga el instrumento ICP-OES (axial o radial), la radiación producida por elementos y moléculas es colectada por un sistema óptico, dicho sistema consta de prismas parabólicos que redireccionan la luz emitida. Esta luz pasa por una rejilla de difracción (rejilla Echelle), la cual tiene como función separar la luz policromática en radiación monocromática. Dicho proceso se genera por las líneas que tiene en su superficie la rejilla Echelle, normalmente este espejo tiene una densidad de 600 a 4 200 líneas por milímetro. [21]

En la figura 14 se muestra el proceso llevado a cabo en el sistema óptico.

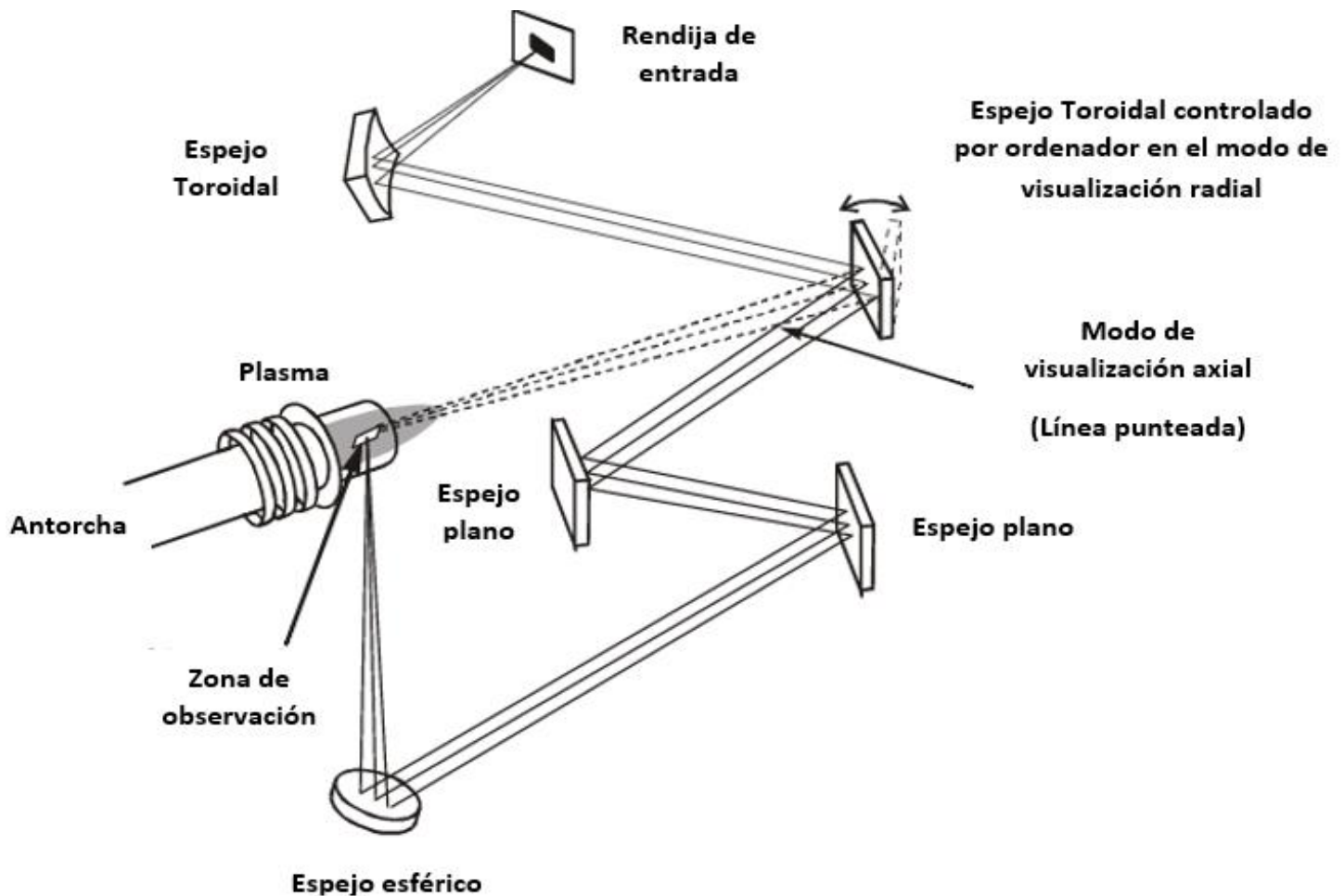


Figura 14. Imagen que representa la óptica de transferencia en el instrumento de doble vista utilizando visualización radial. [21]

Cuando la luz choca con la rejilla, ésta es difractada con cierto ángulo, el cual dependerá de la longitud de onda de la luz y de la separación de estas líneas. En la figura 15 se observa la representación de este proceso. [21]

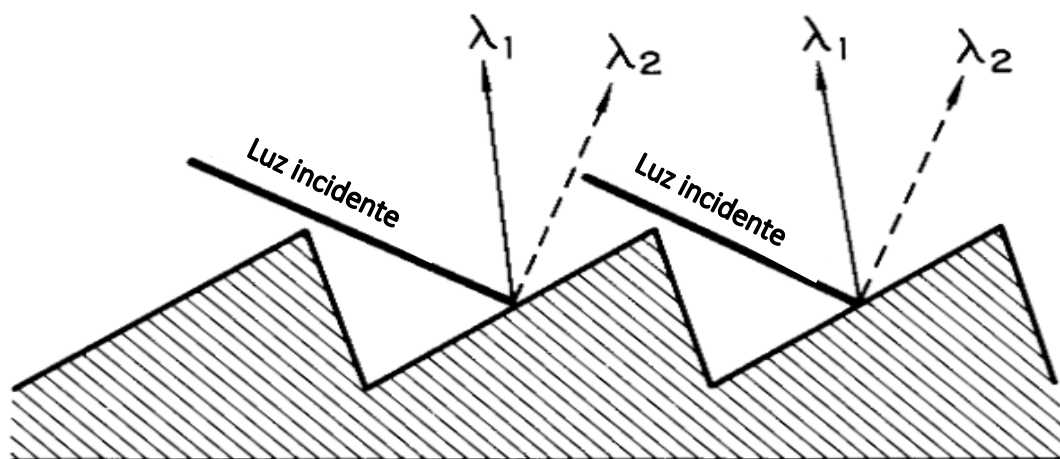


Figura 15. Rejilla de difracción que está separando 2 diferentes longitudes de onda. [21]

A diferencia del análisis monoelemental en el que se utiliza un monocromador, el cual cuenta con una sola ranura que identifica la emisión atómica o iónica; en el análisis multielemental, se utiliza un policromador que cuenta con múltiples salidas o ranuras las cuales se alinean a cierta emisión atómica o iónica de un elemento específico. Dicha emisión es identificada con sus detectores correspondientes. [21]

Debido a que la mayoría de las líneas de emisión se encuentran entre los 160-450 nm, la optimización de la operación se lleva a cabo en esta región. [21]

#### 5.6.3.1.8. Sistema de Detección.

Los pixeles o dispositivos de transferencia de carga CTD's (Por su significado en inglés "Charge transfer devices") son bloques que están compuestos de cristales de silicio de alta pureza que se encuentran unidos en una red tridimensional. Sobre cada sustrato se tiene una capa aislante de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). El enlace Silicio-Silicio puede romperse por la energía de los fotones con longitud de onda visible o

ultravioleta. Cuando el enlace se rompe, se forma un par electrón hueco el cual consiste en liberar un electrón dentro de la estructura reticular formando un orificio en la estructura cristalina. Si se aplica un voltaje a través del bloque, los electrones que se liberan se moverán en la dirección contraria al del campo eléctrico aplicado. La corriente generada es proporcional a la cantidad de fotones que llegaron. [21]

Gracias a los microprocesadores de alta velocidad, se pueden examinar pixeles individuales durante su tiempo de integración con la finalidad de determinar la cantidad de carga acumulada. El tiempo de integración se refiere al tiempo en el que los fotones son absorbidos por la red cristalina antes de aplicar el voltaje el cual provoca el movimiento de electrones.

La figura 16 muestra la formación del par electrón-hueco. [21]

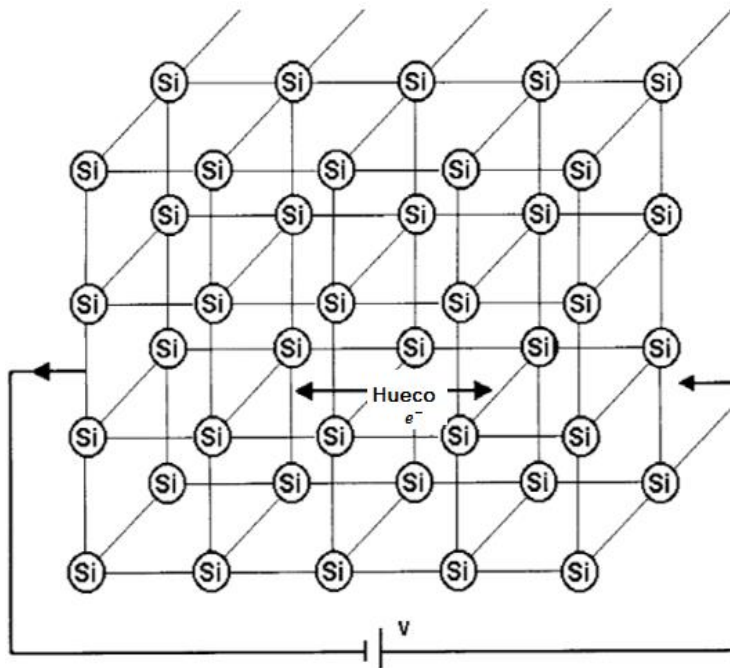


Figura 16. Absorción de fotones por red cristalina de silicio y la formación de pares electrón-hueco. [21]

El dispositivo detector de transferencia de carga segmentada (SCD, por sus siglas en inglés "Segmented array charged coupled device") ha sido diseñado para la colección individual segmentada de fotones. Este detector está formado por más de 200 subconjuntos de colectores acomodados en una placa de silicio con patrón bidimensional asociado con el Echellograma producido por el espectrómetro. Los subconjuntos mencionados corresponden a los elementos que se pueden analizar por medio del ICP-OES. [21]

En la figura 17 se observa el detector de transferencia segmentada (SCD).

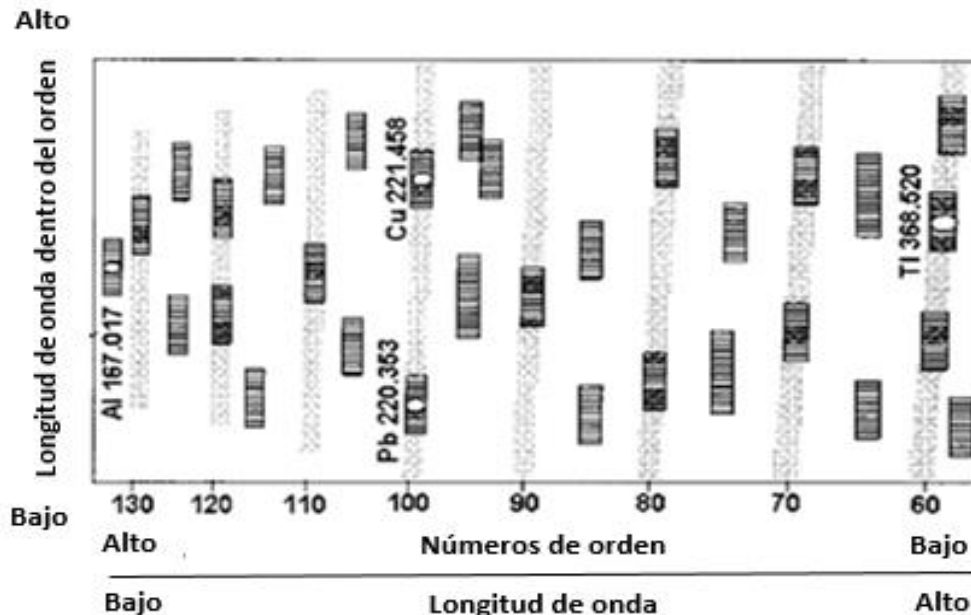


Figura 17. Detector de transferencia de carga segmentada (SCD). [21]

#### 5.6.3.1.9. Información obtenida por ICP-OES.

La extracción de información se efectúa de manera cualitativa y cuantitativa. En el análisis cualitativo, se pueden determinar los elementos presentes en las muestras ya que las señales generadas se identifican pero no se determina su respectiva concentración. En caso de no identificar ninguna señal a cierta longitud de onda, indicará que el elemento correspondiente a dicha longitud no se encuentra en la muestra problema. Generalmente se analiza al menos tres líneas espectrales del elemento a fin de corroborar la existencia de este.

La información cuantitativa indica la cantidad del elemento presente en la muestra. A fin de cuantificar los analitos que se desean analizar por medio de esta técnica, se requiere una curva de calibración, en la cual se relaciona la intensidad de la señal obtenida del blanco de calibración y de las disoluciones patrón a concentraciones previamente establecidas. Las señales de los analitos están dadas en cuentas por segundo. Una vez trazada la curva, los datos obtenidos serán interpolados y podrán ser cuantificados. [21]

No es necesario que el analista realice dichos cálculos ya que el programa "WinLab32" provee los resultados como información que es fácilmente procesada por el usuario. Esta información podrá ser determinada a preferencia del usuario, aunque generalmente la concentración se dará en mg/L o partes por millón (ppm).

#### 5.6.3.1.10. Ventajas del ICP-OES.

- Técnica de análisis multielemental.
- Técnica eficiente y robusta.
- Generalmente la preparación de las muestras es sencilla.
- Amplio intervalo dinámico (desde  $\mu\text{g}/\text{L}$  ).
- Gran tolerancia a sólidos disueltos y a medios orgánicos.
- Pocas interferencias químicas.
- Flexibilidad en la configuración instrumental.
- Linealidad.
- Relativamente sencillo de operar.

#### 5.6.3.1.11. Desventajas del ICP-OES.

- Costos operativos.
- Alta inversión en el equipo.
- Altos costos de mantenimiento.
- Un técnico puede operar el equipo pero se requiere de un especialista para analizar los resultados correctamente.

### 5.7. Verificación del Método.

A fin de asegurar que las mediciones llevadas a cabo son confiables, se deben verificar los procedimientos que implican actividades cuantitativas. Las exigencias de la verificación incluyen estudios de los parámetros como:

- Linealidad
- Precisión
- Repetibilidad
- Exactitud
- Límite de cuantificación
- Límite de detección
- Sensibilidad

La verificación comprobará la aptitud de los procedimientos y reflejará las condiciones reales de ellos. [35]

### 5.7.1. Linealidad.

Es el intervalo del analito en el que la respuesta del sistema de medición es una función lineal de la concentración. La representación gráfica de este intervalo debe exhibir una buena correlación de los puntos experimentales a la recta de regresión para que el método analítico en cuestión sea aceptado. Un coeficiente de correlación con valor de uno, indica que los resultados se ajustan perfectamente a una línea recta y un valor igual a cero, indica que no hay ningún tipo de linealidad en los resultados. [34]

Se requieren 5 disoluciones patrón para corroborar la linealidad y disminuir los errores al interpolar los resultados, cabe destacar que para poder preparar las disoluciones se debe emplear material de referencia certificado el cual avale su calidad. Para corroborar la linealidad de los resultados, se evalúan dichos datos dentro del intervalo entre el valor máximo y el valor mínimo reportado de la curva de calibración previamente realizada, además se realizan 3 réplicas para cada muestra con el objetivo de corroborar que los datos obtenidos son reproducibles, lineales y por lo tanto confiables. [35]

En la figura 18 se muestra la relación lineal entre la concentración y la señal identificada.

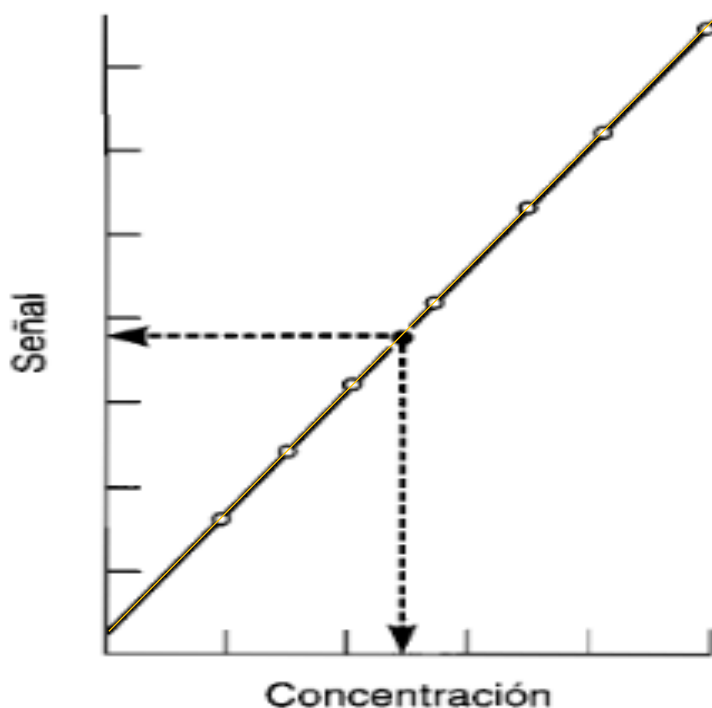


Figura 18. Gráfico que muestra la calibración en análisis instrumental. [35]

### 5.7.2. Precisión.

La precisión se define como el grado de concordancia entre los valores de una serie repetida de ensayos, utilizando una muestra homogénea y bajo condiciones establecidas. [34]

Para conocer el valor de una magnitud se emplea un procedimiento de medición y los resultados obtenidos son una estimación del valor del mensurando. Tal estimación contiene un error de medida, el cual es la diferencia entre el valor obtenido y el valor verdadero del mensurando.

A fin de identificar la precisión en los procedimientos analíticos, se deben realizar mediciones repetidas y aplicar algunos conceptos estadísticos fundamentales como el cálculo de la media ( $\bar{X}$ ), la desviación estándar (SD, por sus siglas en inglés "standard deviation"), la desviación estándar relativa (RSD, por sus siglas en inglés "relative standard deviation"), el coeficiente de variación (%CV) y la varianza (s). Usualmente, la precisión se especifica en términos de desviación estándar o desviación estándar relativa. [35]

A continuación se observan las ecuaciones 3 y 4 que corresponden a la desviación estándar y a la desviación estándar relativa.

$$\text{Desviación estándar. } SD = \sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad \text{Ecuación 3.}$$

$$\text{Desviación estándar relativa. } RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \quad \text{Ecuación 4.}$$

*Ecuación 3 y 4. Desviación estándar (SD) y Desviación estándar relativa (RSD) [35].*

### 5.7.3. Repetibilidad.

La repetibilidad está definida como el grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de un mismo mensurando, llevadas a cabo totalmente bajo las mismas condiciones de medición. Las mismas condiciones de medición incluyen: Mismo procedimiento, analista, instrumentos, etc. [34,35]



#### 5.7.4. Exactitud.

Se define como el grado de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando. Esto quiere decir que una medición se considera más exacta cuanto más pequeño sea el error en la medida, o sea que la medición más cercana al valor real será la medición más exacta. [34, 35]

La exactitud es aplicable, tanto a resultados de medida, como a los instrumentos utilizados para la obtención de dichos resultados.

#### 5.7.5. Límite de Detección (LOD).

Está definido como la mínima señal, la cual puede ser detectada por el equipo pero no es cuantificada con un valor exacto. A pesar de esto, esta señal se puede distinguir entre la señal de un blanco o la señal de fondo. El límite de detección se calculará con la cantidad de analito el cual proporciona una señal igual a la del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco. [34, 35]

La ecuación 6 corresponde al límite de detección (LOD) y se basa en la desviación estándar (SD) calculada con la ecuación 3.

$$LOD = \bar{Y} + 3 * SD$$

**Ecuación 5.**

*LOD = Límite de detección*

*$\bar{Y}$  = Señal detectada en el blanco*

*SD = Desviación estándar*

*Ecuación 5. Determinación del límite de detección (LOD) con base en la desviación estándar (SD). [35]*

#### 5.7.6. Límite de Cuantificación.

Está definido como la mínima magnitud, la cual puede ser determinada por el equipo con un nivel aceptable de exactitud. El límite de cuantificación estará dado con la cantidad de analito que proporciona una señal igual a la del blanco más diez veces la desviación estándar del blanco. [34, 35]

La ecuación 6 corresponde al límite de cuantificación (LOQ) y se basa en la desviación estándar (SD) calculada con la ecuación 4.

$$LOQ = \tilde{Y} + 10 * SD \quad \text{Ecuación 6.}$$

*LOQ = Límite de cuantificación*

*$\tilde{Y}$  = Señal detectada en el blanco*

*SD = Desviación estándar*

*Ecuación 6. Determinación del límite de cuantificación (LOQ) con base en la desviación estándar (SD). [35]*

#### 5.7.7. Sensibilidad Analítica.

Propiamente, la sensibilidad está definida como la relación entre la señal obtenida de un sistema de medición y la correspondiente concentración de analito, es decir, la pendiente de la curva de calibración. Cuando la función de calibración es una recta, la sensibilidad analítica es constante en todo el intervalo de medida. Por el contrario, con funciones de calibración diferentes de la recta, la sensibilidad varía en función de la concentración del analito. El valor absoluto de sensibilidad analítica tiene utilidad para comparar entre sí diferentes procedimientos de medida o métodos basados en la medición de una misma señal física. [34, 35]

Es importante resaltar que la sensibilidad analítica no es sinónimo de límite de detección. [34, 35]

***\*Las definiciones que se estipularon durante la verificación del método de análisis fueron establecidas por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación en la norma "Metrología en química. Vocabulario" con código NMX-CH-152-IMNC-2005. [34]***

## Capítulo III.

### 6. Desarrollo experimental.

A fin de efectuar el análisis químico de las escorias problema, se realizó una serie de procesos que se observan en el siguiente diagrama de flujo:

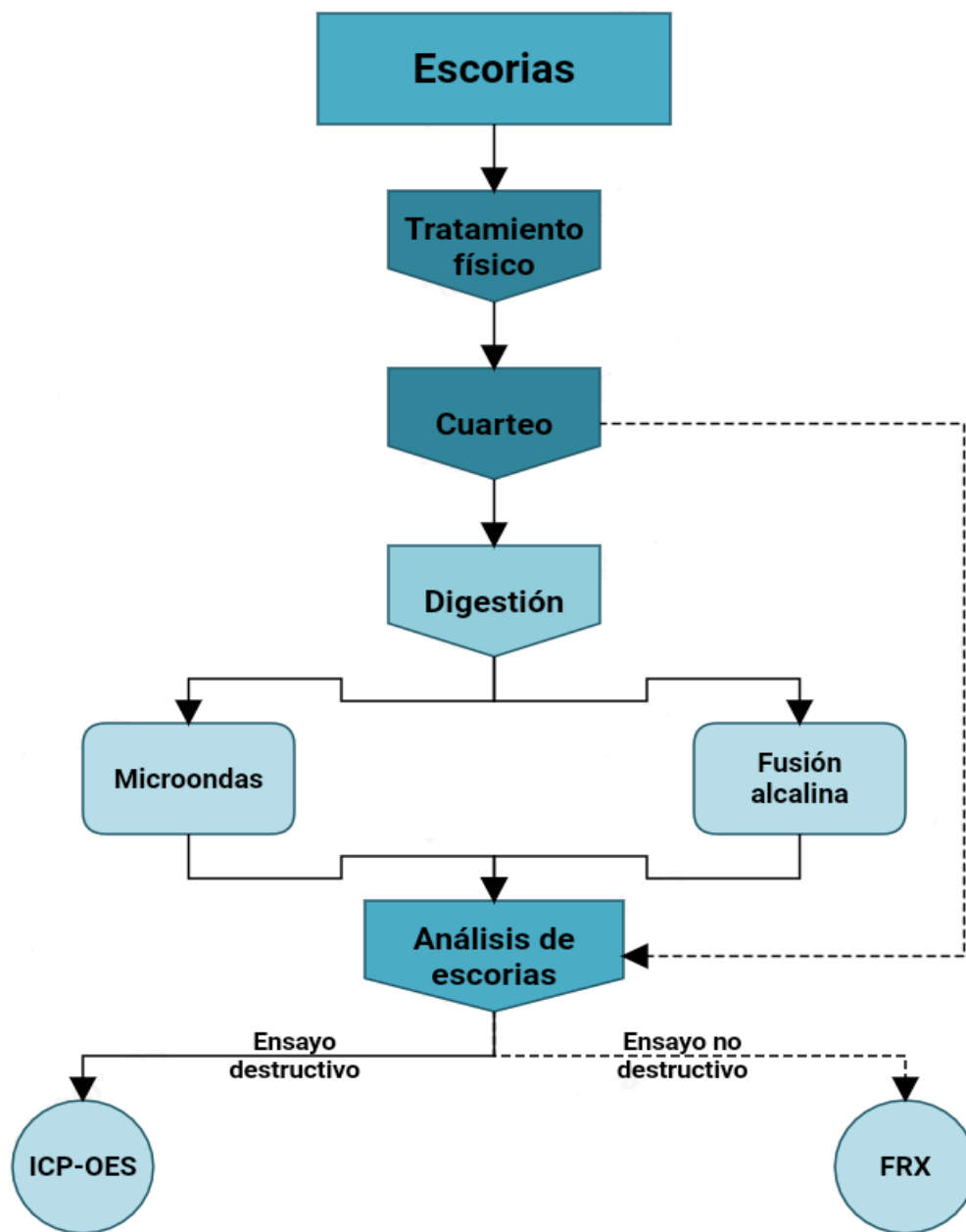


Figura 19. Diagrama de flujo que representa el desarrollo experimental en el análisis de escorias de oro y plata.

Con el propósito de obtener muestras representativas del proceso, se seleccionaron escorias a partir de un muestreo. Estas muestras fueron sometidas a un tratamiento físico, el cual implicó triturar y moler a fin de disminuir su tamaño de partícula hasta -200 mallas. Posteriormente se realizó un cuarteo para garantizar su homogeneidad y se identificaron las muestras de acuerdo a los lotes de procedencia (F-66, F-68 y F-69).

Una vez efectuado el muestreo, se llevaron a cabo dos tipos de ensayos, el destructivo y el no destructivo. En el análisis destructivo, las muestras se disgregaron por completo utilizando dos métodos de digestión, la fusión alcalina y las microondas. Esto tuvo como finalidad el analizar las ventajas y desventajas de cada método, con ello se podrá determinar la mejor metodología de análisis en escorias de oro y plata propuesta en el presente trabajo.

Una vez disgregadas las muestras, se analizaron químicamente por medio del espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Para ello, se utilizó un método de calibración en el cual se emplearon estándares con concentraciones conocidas. Posteriormente, se preparó un stock de soluciones a diferentes concentraciones partiendo del estándar madre (Ver tabla 1) y se creó una curva de calibración, la cual contenía un intervalo desde bajas hasta altas concentraciones. De esta manera se pudo cuantificar la concentración de los diferentes elementos contenidos en las muestras problema.

En el caso del análisis no destructivo se utilizó la fluorescencia de rayos X a fin de analizar las escorias problema. Los datos obtenidos fueron examinados y comparados con los resultados del análisis vía ICP-OES.

### 6.1. Equipo y material utilizado.

Los equipos y materiales utilizados en los procesos de análisis químico de escorias metálicas provenientes del proceso Merrill-Crowe se muestran en la siguiente lista:

- Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Perkin Elmer modelo optima 4300 DV.
- Equipo de fluorescencia de rayos X. Thermo scientific niton XL3t.
- Balanza analítica. Ohaus modelo analytical plus.
- Baño ultrasónico con control de temperatura. Cole-Parmer.
- Matraces volumétricos (polipropileno).
- Vasos de precipitado de diferentes volúmenes. Marca Pyrex
- Parrilla de calentamiento.
- Mechero Fischer.
- Crisol de platino.

- Horno de microondas analítico. Milestone modelo MLS 1200 mega.
- Espátulas de acero inoxidable y de madera.
- Piseta con agua destilada.
- Piseta con agua desionizada.
- Envases de polipropileno con tapones.

## 6.2. Reactivos.

En la tabla 1 se muestran los reactivos utilizados en los procesos de análisis químico de escorias metálicas provenientes del proceso Merrill-Crowe y sus características correspondientes.

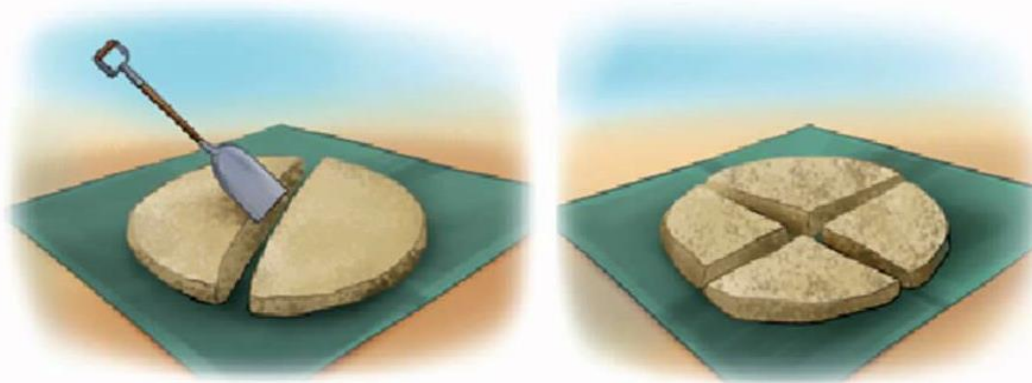
Reactivo	Características
Agua destilada	
Agua desionizada	ASTM tipo 1 (conductividad eléctrica a 25 °C, 0.056 $\mu$ S/cm)
Ácido clorhídrico concentrado	36.5-38.0 %. Marca J.T. Baker
Ácido fluorhídrico concentrado	48 %. Marca Merk
Ácido nítrico concentrado	65 %. Marca Suprapur
Gas argón	Grado 4.8. Marca INFRA
Estándar Primario S-21	100 mg/L de As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn. 5% $HNO_3$ /Tr. Ácido Tart./ Tr. HF Perkin Elmer.
Estándar Primario 7A	1 000 mg/L de K, 500 mg/L de Si, 100 mg/L de Al, B, Ba, Na y 50 mg/L de Ag. 5% $HNO_3$ /Tr. HF Perkin Elmer
Estándar Primario Au	1000 mg/L de Au Perkin Elmer
Estándar Primario Ag	1000 mg/L de Ag Perkin Elmer
Metaborato de Litio	Elaborado a partir de carbonato de litio y ácido bórico.

Tabla 1. Reactivos que se utilizaron para la digestión y/o análisis químico de escorias de oro y plata.

### 6.3. Tratamiento de escorias.

El tratamiento de escorias consistió en disminuir el tamaño de partícula mediante un proceso de trituración y de molienda hasta lograr un tamaño de liberación de partículas óptimo para el análisis. El siguiente paso consistió en cribar las muestras separando los diferentes tamaños. El tamaño de partícula utilizado en esta investigación fue de -200 mallas. Una vez logrado el tamaño deseado en las muestras se procedió al cuarteo a fin de obtener una muestra representativa de todo el lote de interés. Para ello la muestra es revuelta y extendida en una superficie plana, este proceso se repite de 3 a 4 veces hasta obtener una distribución homogénea. Posteriormente la muestra es apilada en forma de cono y se le aplica ligera presión en forma circundante sobre la punta hasta obtener una forma parecida a la que se observa en la figura 20. Por último, se divide en 4 partes iguales el cono comprimido y se seleccionan 2 partes. Este proceso se repite hasta lograr el volumen deseado. [38, 39]

En la figura 20 se observa la forma que debe tener la muestra antes de realizar el cuarteo.



*Figura 20. Selección de la muestra por cuarteos. [38]*

Es importante señalar que estos procesos se efectuaron desde la mina de procedencia. De igual manera, en el complejo minero se les asignó la nomenclatura (F-66, F-68 y F-69), la cual corresponde a cierto lote de interés.

Antes de realizar al análisis (ensayo no destructivo) o la digestión química (ensayo destructivo); se homogenizó y se cuartearon nuevamente las muestras con el propósito de que los datos obtenidos fueran representativos de los lotes. Posteriormente se realizó una pesada con una balanza de laboratorio la cual se encuentra fija a una mesa para evitar vibraciones que pudieran acarrear variaciones entre cada pesada.

Con el objetivo de generar resultados fiables y reproducibles, los procesos se realizaron por triplicado para cada una de las muestras.

En la tabla 2 se presenta la nomenclatura establecida para las muestras de escorias.

<b>Nomenclatura de las muestras de escorias</b>					
<b>F-69</b>		<b>F-68</b>		<b>F-66</b>	
1	4	1	4	1	4
2	5	2	5	2	5
3	6	3	6	3	6

*Tabla 2. Nomenclatura de las muestras. Las muestra 1,2 y 3 corresponden a la disgregación efectuada con horno de microondas y la 4, 5 y 6 corresponden a las digestiones por fusión alcalina. La nomenclatura F-69, F-68 y F-66 se refiere a cierto lote de procedencia.*

#### 6.4. Preparación de la muestra.

##### 6.4.1. Limpieza del material.

La limpieza del material es de suma importancia para obtener un análisis satisfactorio libre de contaminación por agentes externos. Por lo tanto, todo el material utilizado como son: vidrios de reloj, pipetas, vasos de precipitado, matraces de aforo de diferentes volúmenes, vasos de digestión del horno de microondas, etc.; se enjuagó con jabón, abundante agua, posteriormente se efectuó una limpieza química sometiendo a ácido nítrico al 15 % de concentración durante 12 h de proceso y se enjuagó con agua destilada para eliminar cualquier residuo que pudiera contaminar las muestras analizadas.

En el caso del crisol de platino, la limpieza consistió en adicionar ácido clorhídrico diluido y se calentó en una parrilla eléctrica hasta que la superficie del crisol se encontrara completamente limpia. Se enjuagó con agua destilada y se secó perfectamente antes de iniciar el proceso de fusión.

## 6.4.2. Fusión Alcalina en Crisol de Platino.

### 6.4.2.1. Formación del fundente.

El fundente metaborato de litio ( $LiBO_2$ ) fue formado a partir de 73.44 g de carbonato anhidro de litio ( $Li_2CO_3$ ) y 122.63 g de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ). El proceso consistió en moler finamente los dos compuestos con ayuda de un mortero de ágata, posteriormente se mezclaron íntimamente hasta obtener una mezcla homogénea, la cual fue transferida a un crisol de porcelana para proceder al calentamiento. Durante 4 horas se sometió la mezcla a una temperatura de 400 °C a fin de formar el metaborato de litio ( $LiBO_2$ ) y una vez enfriado el compuesto obtenido, se molió finamente en dicho mortero. [24]

### 6.4.2.2. Disgregación

La disgregación por fusión alcalina consiste en mezclar la muestra problema con un fundente apropiado, el cual permita disminuir el punto de fusión de la escoria en cuestión. Para esta técnica, se requirió de 0.1 g de escorias como muestra problema y 3 g de metaborato de litio ( $LiBO_2$ ), el cual fungió como fundente durante el proceso. En la tabla 3 se representan los pesos de muestra y de reactivo utilizados en cada fusión efectuada. Cabe destacar que la disgregación en cada muestra se efectuó por triplicado a fin de obtener datos más certeros, los cuales ayudaron a garantizar la calidad de la cuantificación.

### DISGREGACIÓN POR FUSIÓN ALCALINA

ESCORIA F-69	Fundente (g)	Muestra (g)
<b>1</b>	3.0026	0.1021
<b>2</b>	3.0019	0.1028
<b>3</b>	3.0021	0.1014
ESCORIA F-68		
<b>1</b>	3.0098	0.1055
<b>2</b>	3.0006	0.108
<b>3</b>	3.0014	0.1009
ESCORIA F-66		
<b>1</b>	3.0031	0.1004
<b>2</b>	3.0014	0.1035
<b>3</b>	3.0049	0.1051

*Tabla 3. Tabla que representa la nomenclatura, cantidad de muestra y cantidad de fundente utilizado en el proceso de disgregación por fusión alcalina en crisol de platino.*



El proceso consistió en colocar un soporte situando el crisol y calentando por medio de un mechero de tipo Fischer hasta llegar al punto de fusión de la muestra. Esto se logra aproximadamente a los 15-17 minutos de proceso. Durante el calentamiento se movió circundantemente el crisol hasta garantizar la homogenización de la mezcla. Es importante resaltar que las escorias fueron adicionadas hasta el fondo del crisol a fin de evitar su adhesión en las paredes del crisol.

Una vez que la fusión se tornó amarillenta y se mezcló perfectamente, se templó en un baño con hielo durante 5 minutos asegurando el enfriamiento de la mezcla. Posteriormente el sólido obtenido se colocó en un vaso de precipitados de 50 mL en el cual se adicionaron 10 mL de ácido clorhídrico, 3 mL de agua y 5 gotas de ácido fluorhídrico. La muestra se cubrió con un vidrio de reloj y se situó en una parrilla a 40 °C a fin de acelerar la reacción de disgregación.

Por último se aforaron las muestras a 100 mL con ayuda de matraces de la capacidad mencionada y se vaciaron en recipientes de polipropileno. Todos los envases fueron previamente etiquetados para evitar errores de identificación que pudieran invalidar la calidad del análisis químico deseado.

Con la finalidad de analizar los elementos asociados a las escorias y no confundir sus concentraciones con las del fundente adicionado, fue necesario un blanco de digestión. La única diferencia en la preparación entre las digestiones de las muestras y el blanco de digestión, es que se adiciona exclusivamente el fundente y los reactivos de digestión (no se adiciona la muestra problema).

#### 6.4.3. Horno de microondas

La digestión por medio del horno de microondas analítico se realizó de acuerdo con el programa 4 sugerido en el manual de trabajo del horno de microondas analítico MLS 1200 MEGA (tabla 3). El programa seleccionado es apto para disgregar muestras inorgánicas como son: Silicatos, rocas, menas o concentrados metálicos, óxidos, cerámicos, cuarzos y vidrios.

Los parámetros tomados en cuenta en este equipo fueron la potencia de trabajo y el tiempo de proceso al cual fueron sometidas las escorias. [19]

En la tabla 4 se observan las condiciones establecidas con base en el programa de digestión seleccionado.

	Primer paso	Segundo paso	Tercer paso	Cuarto paso	Quinto paso
<i>Potencia</i>	250 W	400 W	250 W	500 W	ENFRIAMIENTO
<i>Tiempo</i>	5 minutos	5 minutos	5 minutos	10 minutos	10 minutos

*Tabla 4. Programa de digestión que se llevó a cabo para disgregar químicamente las escorias de oro. [19]*

#### 6.4.3.1. Digestión

El método consistió en colocar 0.1 g de la muestra (previamente homogenizada), 5 mL de  $HNO_3$  (65%) y 1 mL de  $HF$  (48%) en cada vaso del microondas. [19] En la tabla 5 se representan los pesos de muestra utilizados en cada digestión.

Al igual que las disgregaciones efectuadas por fusión alcalina, las digestiones se hicieron por triplicado a fin de obtener resultados más precisos.

#### DIGESTIÓN CON HORNO DE MICROONDAS

<i>MUESTRA</i>	<b>Cantidad (g)</b>
<b>ESCORIA F-69</b>	
4	0.1025
5	0.1014
6	0.1020
<b>ESCORIA F-68</b>	
4	0.1002
5	0.1002
6	0.1047
<b>ESCORIA F-66</b>	
4	0.1031
5	0.1014
6	0.1020

*Tabla 5. Tabla que representa la nomenclatura y la cantidad de muestra utilizada en el proceso de digestión efectuado con horno de microondas analítico.*

Durante el proceso se tuvo suma precaución al adicionar las muestras aunque en algunos casos fue inevitable la adhesión de las escorias en las paredes de los vasos de digestión. En estos casos se utilizaron los reactivos de digestión para incorporar dichas partículas en el fondo del recipiente. Es muy importante asegurar que la muestra no se adhiera a las paredes del envase ya que, al calentar súbitamente, las muestras podrían fundirse y dañar los envases, además, no reaccionaría por completo la muestra y la calidad del análisis no sería aceptable.

En el caso del blanco de digestión, únicamente se adicionaron los reactivos correspondientes.

Los envases fueron sellados perfectamente con su tapa, con el sello de emergencia, utilizando una mancuerna se aseguraron en el carrusel del horno de microondas y se procedió con el inicio del programa de digestión.

Una vez concluido el programa de digestión, el carrusel fue dirigido a una fuente de recirculación de agua montada previamente. Se mantuvo durante 15-20 minutos hasta lograr el enfriamiento de los envases, el cual dio lugar a la condensación de reactivos. Además, este proceso evitó accidentes que se pudieran generar por la alta temperatura a la que se exponen las muestras.

Se retiraron los envases del carrete con ayuda de una llave especial del equipo y se abrieron con bastante precaución bajo una campana de aire.

Posteriormente las escorias digeridas se transfirieron a recipientes enjuagando perfectamente con agua destilada la tapa y las paredes de los vasos del horno de microondas. Las muestras se aforaron en matraces volumétricos de 50 mL y se trasladaron a recipientes de almacenamiento (previamente etiquetados).

***\*Los matraces de aforo y los recipientes en los que se guardaron las muestras tuvieron que ser de polipropileno por el reactivo de digestión utilizado en el proceso (ácido fluorhídrico).***

#### 6.5. Análisis de muestras.

Se realizaron dos técnicas de análisis a fin de cuantificar los componentes de las muestras de interés. Una de las principales diferencias entre estas técnicas es que, en la espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se ejecutaron ensayos destructivos ya que se requería digerir la muestra y en la técnica de fluorescencia de rayos X, el ensayo fue no destructivo ya que el análisis se efectuó directamente en las escorias molidas.

En el análisis por ICP-OES se analizaron 29 elementos de la tabla periódica (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn), de los cuales 7 elementos fueron los más relevantes para ser analizados con detalle de acuerdo con el presente trabajo.

En la Tabla 6 se presentan estos elementos y se indica su categoría.

<b>Componentes de los fundentes.</b>	<b>Componentes del concentrado.</b>	<b>Otros.</b>
Ca, B, Si y Na	Au y Ag	Cu

*Tabla 6. Tabla que muestra los elementos analizados con detalle y su respectiva categoría.*

Para seleccionar dichos elementos, se tomó en cuenta que el Calcio (Ca), Boro (B), Silicio (Si) y Sodio (Na) son los principales componentes de los fundentes utilizados durante la concentración de oro y plata. El oro y la plata son elementos que idealmente no deben ser encontrados en las escorias por ser elementos de interés que se pretenden concentrar y recuperar.

En el caso del Cobre (Cu), si este elemento no es oxidado durante el proceso de concentración, alterará el punto de fusión de la aleación Au-Ag (como se muestra en la figura 3 correspondiente al diagrama ternario Ag-Au-Cu), al igual que las cantidades o tipos de reactivos adicionados a fin de lograr la fusión de los concentrados. De ser así, estas variables alterarían el rendimiento y disminuiría la efectividad del proceso. Por lo tanto, el estudio de dichos elementos es de suma importancia.

#### 6.5.1. Fluorescencia de Rayos X.

El equipo utilizado en la técnica de fluorescencia de rayos X fue el “Thermo scientific Niton XL3T” en modalidad de partes por millón (ppm o mg/ kg) debido a las bajas concentraciones encontradas de los elementos de interés. El proceso consistió en colocar la pistola de Rayos X a poca distancia de la muestra, la lectura se efectuó en una superficie relativamente plana creada por la muestra y tuvo una duración de 90 segundos cada corrida. Además, cada escoria fue analizada por triplicado para aumentar la precisión de los datos obtenidos.

En la figura 21 se muestra el equipo utilizado mientras se efectúa una de las lecturas en las escorias problema.



*Figura 21. Equipo de fluorescencia de rayos X (Thermo scientific niton XL3T.) efectuando una lectura de las escorias problema.*

Este estudio fue efectuado para dar una idea del intervalo de concentraciones y del tipo de elementos que se tenían en las diferentes escorias, además con estos datos se corroboraron los resultados de los demás análisis.

Debido a que el equipo utilizado tiene problemas para analizar elementos ligeros menores al número atómico 14, el cual corresponde al Silicio (Si), no se pudo determinar las concentraciones de todos los elementos relevantes en los que se basa este estudio.

Los elementos determinados por esta técnica fueron Au, Ag, Cu y Ca.

### 6.5.2. Espectroscopia de Emisión Atómica con ICP

El análisis se efectuó en un equipo ICP-OES “Perkin Elmer Optima 4300 DV”. El equipo cuenta con un software llamado WinLab 32 el cual controla todas las variables del proceso como son la velocidad de flujos en el plasma, el nebulizador, la bomba, además de la potencia y la visión axial o radial en la lectura. Cuenta con un detector tipo SCD, una antorcha de cuarzo, una bobina de radiofrecuencia de cobre y una rejilla Echelle. El sistema de introducción de muestra está compuesto por una bomba peristáltica, un nebulizador (Cross-Flow), una cámara de rocío tipo Scott y un inyector de alúmina.

Antes de montar el equipo y proceder al análisis, es de suma importancia realizar la limpieza de las mangueras, de la cámara nebulizadora y de la antorcha que se utilizará durante el proceso. Esto evitará contaminación en los análisis, los cuales podrían ser invalidados, por ello, se realizó una limpieza con ácido nítrico al 15 % durante 6 h, posteriormente se enjuagó con agua destilada y se secó perfectamente.

Una vez montado el equipo se procedió a su calibración y optimización de todas las variables posibles con la finalidad de asegurar la calidad y efectividad del análisis químico.

### 6.6. Curva de Calibración

Para cuantificar los elementos presentes en las muestras, se hace una interpolación en la relación lineal entre la concentración de estándares de referencia y la intensidad de luz detectada. Para ello, se requieren estándares madre que al ser diluidos, se obtienen menores concentraciones conocidas con las cuales se determinará la curva de calibración de los diferentes analitos.

En la tabla 7 se muestran los estándares utilizados y las concentraciones de los elementos contenidos en cada uno de ellos.

Nombre	Elementos y concentraciones
Estándar Multielemental de Control de Calidad 7 <sup>a</sup>	K (1 000 mg/L), Si (500 mg/L), Al (100 mg/L), B, Ba, Na, Ag (50 mg/L).
Estándar Multielemental de Control de Calidad 21	As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn (100 mg/L)
Estándar Elemental de Control de Calidad de Oro	Au (1 000 mg/L)
Estándar Elemental de control de Calidad de Plata	Ag (1 000 mg/L)

*Tabla 7. Estándares madre utilizados (marca Perkin Elmer) y las concentraciones de los elementos contenidos.*

La curva de calibración se determinó con 5 puntos (0.1, 0.5, 4, 1 y 10 mg/L) a fin de garantizar la calidad de los resultados. Todas las diluciones fueron calculadas de acuerdo con las ecuaciones 8 y 9 que son mostradas a continuación.

$$C_1V_1 \equiv C_2V_2 \quad \text{Ecuación 8.}$$

En dónde:

$C_1$  = Concentración del estándar de calibración.

$C_2$  = Concentración de la solución que se desea obtener.

$V_1$  = Volumen requerido del estándar de calibración.

$V_2$  = Volumen de aforo.

*Ecuación 8. Relación de concentraciones y de volúmenes.*

Al despejar  $V_1$  se obtiene la ecuación 9.

$$V_1 \equiv \frac{C_2V_2}{C_1} = \frac{(5 \text{ mg/L})(100\text{mL})}{(1\ 000 \text{ mg/L})} = 0.5 \text{ mL} \quad \text{Ecuación 9.}$$

*Ecuación 9. Despejando  $V_1$  y sustituyendo los valores respectivos a fin de obtener el volumen necesario para un estándar de 5 mg/L.*

El equipo ICP-OES requiere un precalentamiento de aproximadamente 4 horas en el cual el espectrómetro y el detector alcanzan una temperatura adecuada para efectuar el análisis ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ). Durante este tiempo se realizaron los estándares requeridos y se diseñó el programa de control con base en las necesidades del análisis químico deseado.

Antes de montar el sistema de introducción de la muestra se corroboró que no hubiera residuos líquidos, en especial en la antorcha de cuarzo a fin de evitar accidentes. Posteriormente se montó el sistema de introducción de muestra verificando su limpieza y cualquier tipo de falla técnica que pudiera presentarse (en el nebulizador, la cámara de rocío, inyector y la antorcha).

Se encendió el recirculador, el extractor, el equipo, se abrió el tanque de Argón verificando previamente que se tuviera la cantidad suficiente para realizar el análisis (presión de entrada 80 psi) y se procedió al precalentamiento del equipo. Una vez

realizados estos pasos, se abrió el programa WinLab 32 y se diseñó el programa para el análisis químico con las mejores condiciones posibles.

Los parámetros posibles de modificar en el programa se muestran a continuación:

- Elementos posibles de analizar con sus respectivas longitudes de onda.
- Características de los estándares.
- Información de las muestras como nombre, masa y volumen.
- Orden de lectura (blanco, estándares y muestras problema).
- El tiempo en el cual la señal emitida del analito es identificada (integración automática o manual).
- El número de lecturas que el equipo realizará en cada analito antes de determinar el promedio de ellas.
- Ecuación de calibración para procesar los datos analíticos y unidades de la muestra.
- Cantidad de flujos en la bomba, del argón y del nebulizador.

Una vez creado el método se guardó el archivo y se procedió a encender el plasma, se acondicionó el equipo durante 10 minutos y se continuó con la optimización.

En la figura 22 se observa en verde los elementos seleccionados en el método durante el análisis realizado.

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

*Figura 22. Tabla periódica de elementos químicos. Los elementos subrayados en color verde son los elementos analizados por medio de la espectroscopia de emisión atómica con ICP.*



## 6.7. Optimización de condiciones

Con la finalidad de lograr la máxima sensibilidad y precisión en el ICP-OES, se ajustan varios parámetros los cuales afectan directamente el análisis químico. La tabla 8 muestra las condiciones utilizadas en el presente trabajo.

<b>Parámetro</b>		
Potencia		1 300 W
Flujo de la bomba peristáltica		2.0 mL/ min
Flujo de Argón para	Nebulizar	0.5 L/ min
	Plasma	15 L/min
	gas auxiliar	0.2 L/min
Visión de lectura		Axial
Tiempo de lectura		30 segundos
Nebulizador		Cámara tipo Scott

*Tabla 8. Condiciones de operación para optimización del ICP-OES durante el análisis de escorias de oro y plata*

Estas condiciones fueron establecidas con base en análisis previos que, a pesar de no ser de la misma muestra, la matriz y/o los elementos que se desean analizar son similares y han dado resultados satisfactorios para el usuario.

Siguiendo con la optimización del equipo, su óptica debe alinearse con la posición de la antorcha a fin de garantizar la mayor intensidad en la señal detectada con las menores interferencias posibles y cuantificar correctamente los analitos deseados. La optimización se llevó a cabo respecto al Manganeso 257.610 nm de longitud de onda, ya que contribuye en la optimización de elementos fácilmente ionizables y de elementos que requieren mayor energía para lograr su excitación.

La tabla 9 corresponde al número de cuentas por segundo (cps) obtenidas durante la alineación de la óptica.

<b>Elemento</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>	<b>Señal (cps)</b>
<i>Manganeso</i>	257.610 nm	106 328 cps

*Tabla 9. Alineación de la óptica en el ICP-OES respecto al Manganeso 257.610 nm.*

Una vez formado el plasma, al equipo se le dio un tiempo de calentamiento a fin de alcanzar un estado estacionario térmico. Cabe destacar que las líneas de emisión de alta energía se miden mejor a potencias más altas (1 200-1 300 W) y flujo de plasma medio alto (15 L/min).

En la figura 23 se observa el equipo utilizado en la técnica de análisis por ICP-OES.



*Figura 23. Equipo de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. Marca Perkin Elmer modelo optima 4300 DV.*

En el método se establece la organización de las lecturas de las muestras. En este caso, primero se leyó el blanco de calibración, posteriormente los estándares, a fin de determinar la curva de calibración y por último el blanco de digestión nuevamente. Ya que la curva de calibración está lista, se procedió a la lectura del blanco de muestra y a las muestras, los estándares se leyeron como muestra cada 5 lecturas para corroborar que los datos obtenidos son certeros e identificar alteraciones en caso de tenerlas. Por último se creó un archivo de resultados, el cual se guarda una vez terminado el proceso de análisis.

## 6.8. Verificación del método.

### 6.8.1. Linealidad.

Como se mencionó anteriormente, la curva de calibración se obtuvo de acuerdo con la relación lineal de intensidad de luz obtenida respecto a concentraciones conocidas. Para este trabajo se utilizaron 5 puntos de calibración (0.1, 0.5, 4, 1 y 10 mg/L) y con el coeficiente de correlación se verificó su linealidad.

### 6.8.2. Precisión.

A fin de corroborar la concordancia de los valores obtenidos durante los ensayos, se determinó la desviación estándar y la desviación estándar relativa. Estos valores fueron proporcionados por el equipo tal y como se estipuló en el método de análisis.

### 6.8.3. Repetibilidad.

Corroborando que los resultados de los análisis efectuados por ICP-OES son certeros, reproducibles y por lo tanto confiables, se verificó la repetibilidad de las muestras efectuando por triplicado todos los procesos especificados en la metodología de análisis químico. En todas las réplicas se aplicaron las mismas condiciones a fin de comparar y analizar la concordancia entre los resultados obtenidos.

## Capítulo IV

### 7. Resultados y Análisis de Resultados.

A continuación se muestran los resultados y el análisis correspondiente al estudio de escorias de oro y plata provenientes del proceso de concentración Merrill-Crowe.

#### 7.1. Espectroscopia de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

##### 7.1.1. Digestión y disgregación de muestras de escorias

Al aforar las muestras provenientes de los procesos de disgregación y de digestión de escorias, se observó que las escorias quedaron disueltas, aunque en la fusión alcalina se observó una pequeña cantidad de sólidos muy finos cuando se dejaron asentar dichas muestras. Las digestiones por medio del horno de microondas se efectuaron sumamente rápido a diferencia de las disgregaciones con fusión alcalina; además, se requieren más reactivos para disgregar y posteriormente disolver la muestra.

A pesar de los sólidos identificados en las muestras disgregadas por fusión alcalina, se procedió al análisis químico por espectroscopía de emisión atómica ya que el nebulizador utilizado "Cross-Flow" puede trabajar correctamente con muestras que contienen hasta un 20 % de sólidos disueltos (Sección 5.6.4.1.2.). Por lo tanto, se puede decir que las digestiones y disgregaciones se realizaron satisfactoriamente en las muestras de escorias de oro y plata.

##### 7.1.2. Calibración

En las figuras 24-30 se muestra la calibración efectuada para los elementos más representativos del análisis químico. El eje axial de la gráfica corresponde a la intensidad de luz cuantificada en una longitud de onda determinada y en el eje radial se tiene la concentración del analito en mg/L.

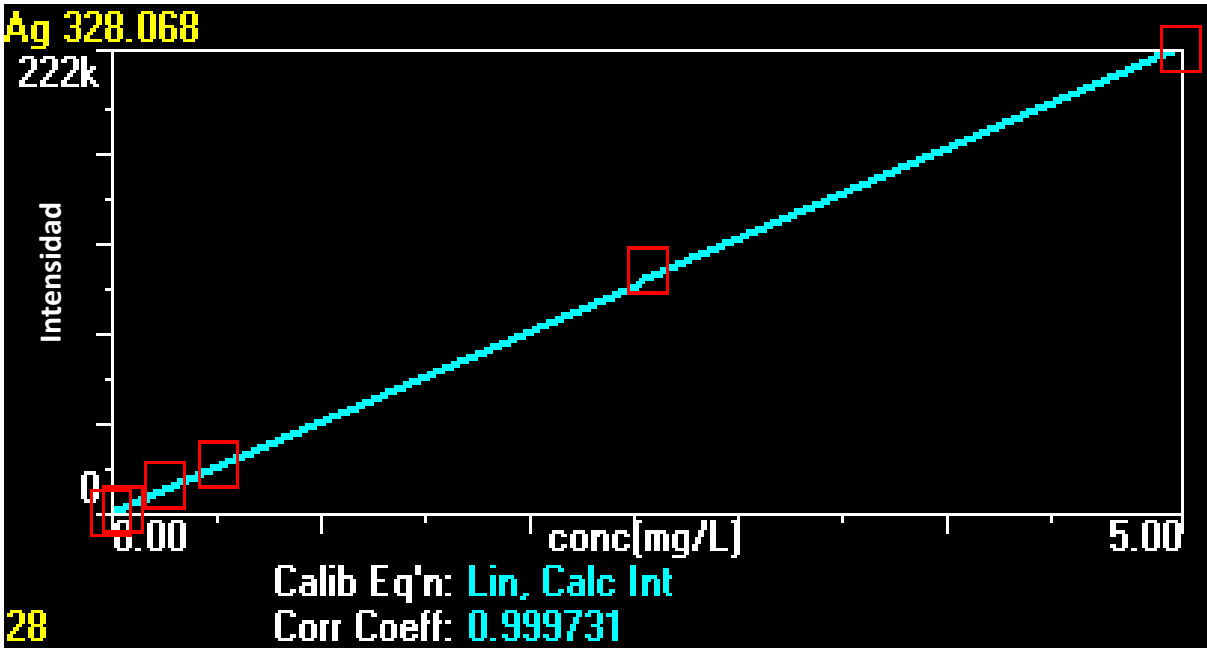


Figura 24. Curva de calibración de la Ag 328.068 nm utilizando una ecuación lineal. Intensidad (cps) vs concentración (mg/L).

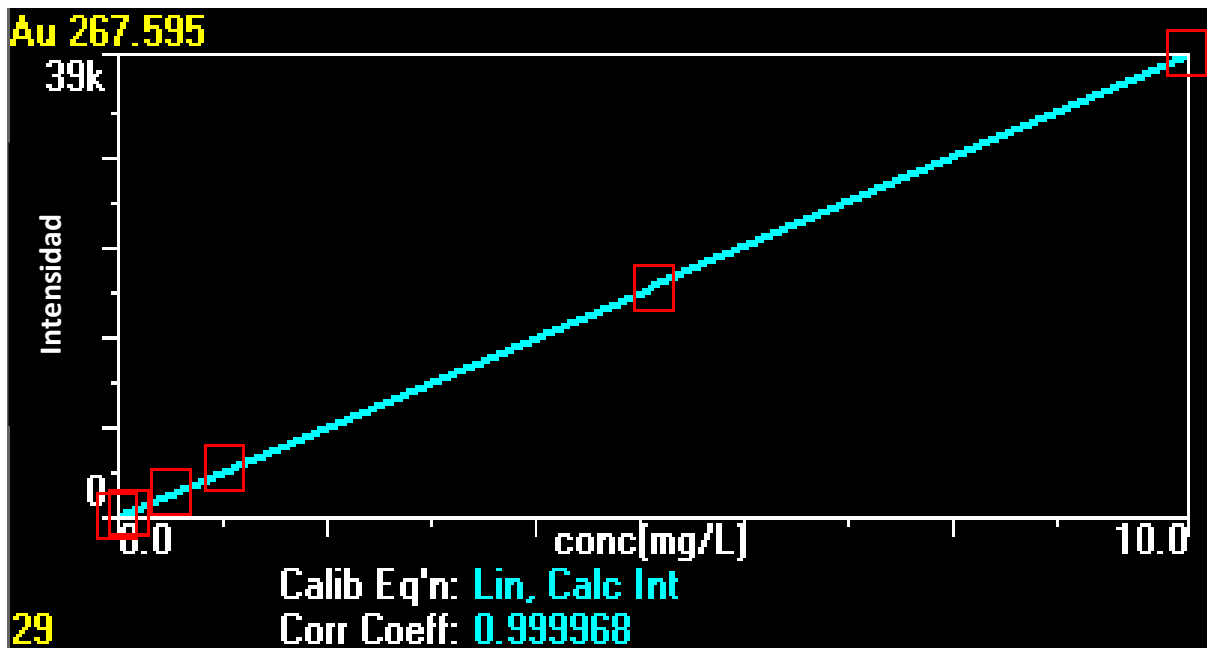


Figura 25. Curva de calibración del Au 267.595 nm utilizando una ecuación lineal. Intensidad (cps) vs concentración (mg/L).

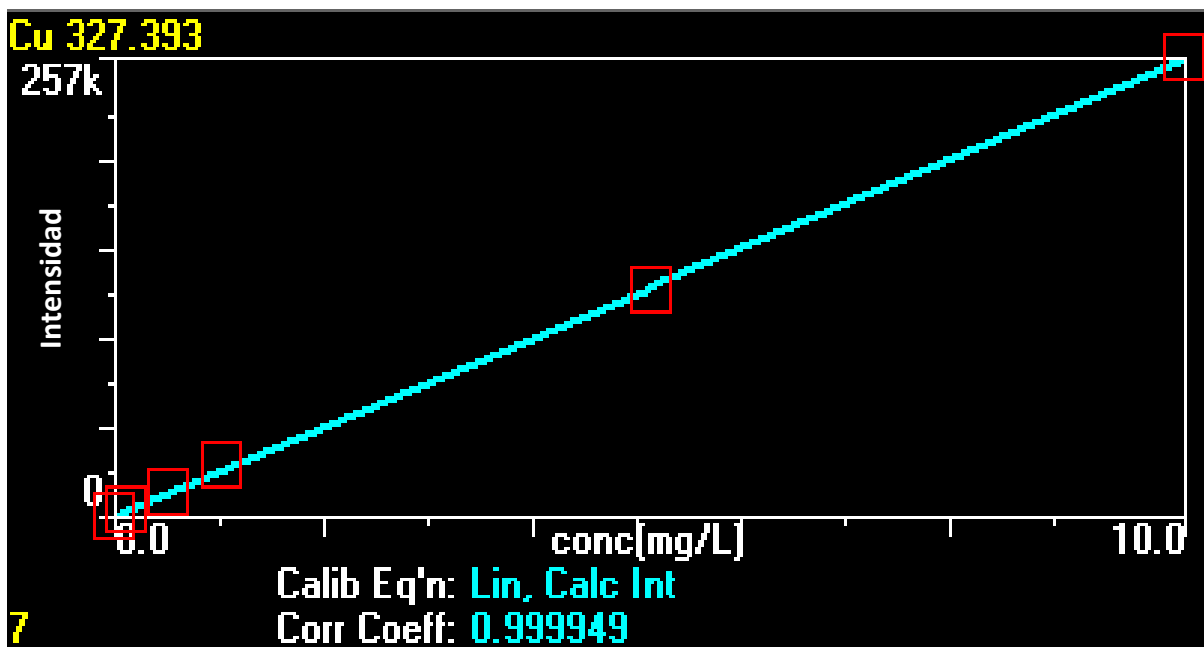


Figura 26. Curva de calibración del Cu 327.393 nm utilizando una ecuación lineal. Intensidad (cps) vs concentración (mg/L).

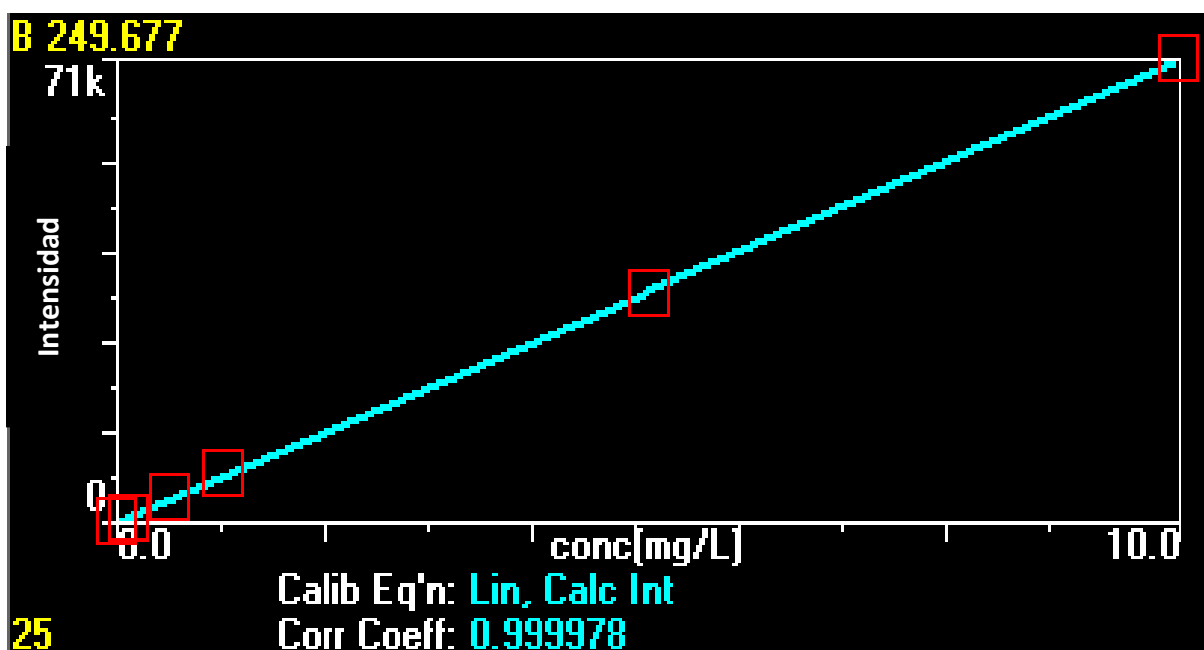


Figura 27. Curva de calibración del B 249.677 nm utilizando una ecuación lineal. Intensidad (cps) vs concentración (mg/L)

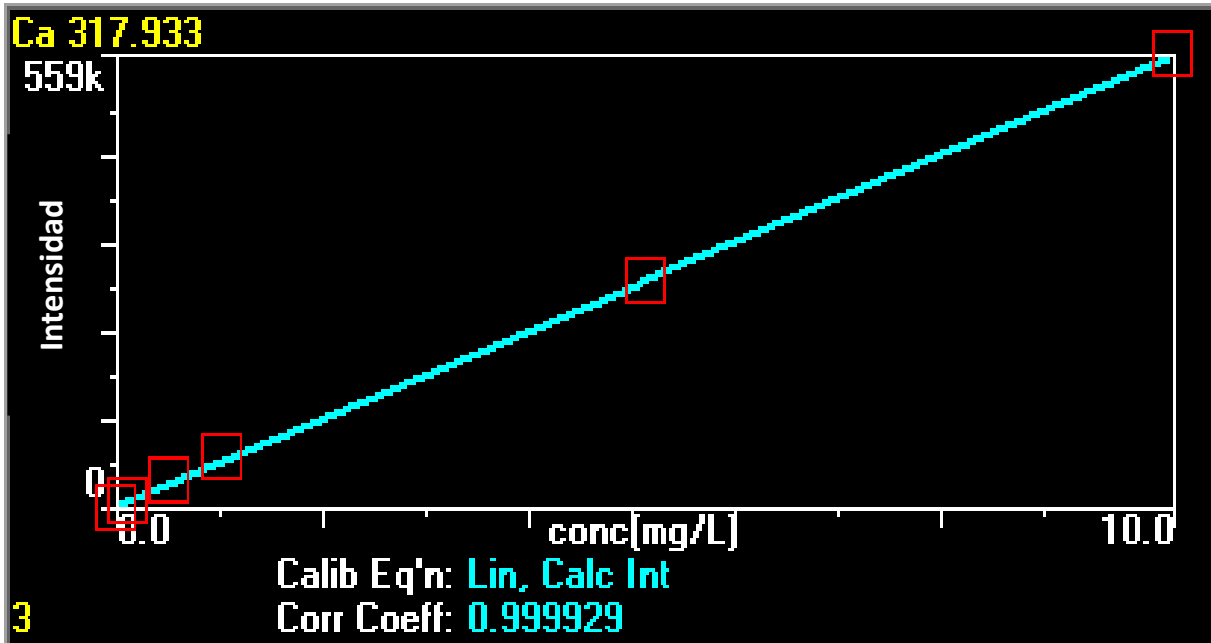


Figura 28. Curva de calibración del Ca 317.933 nm utilizando una ecuación lineal. Intensidad (cps) vs concentración (mg/L).

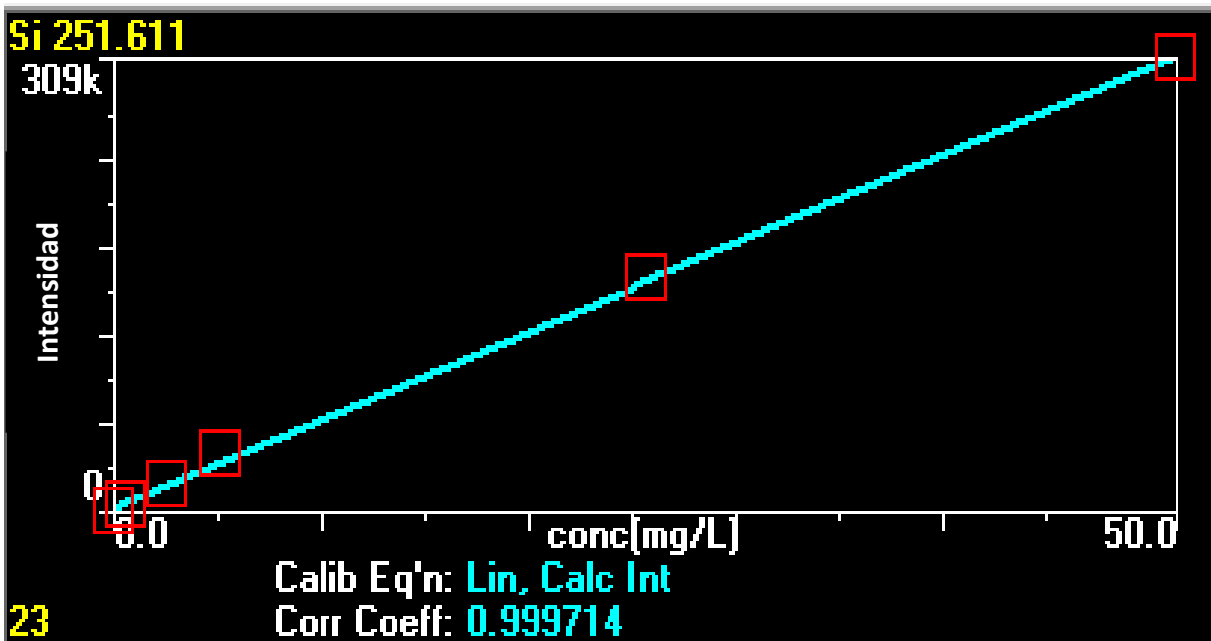


Figura 29. Curva de calibración del Si 251.611 nm utilizando una ecuación lineal. Intensidad (cps) vs concentración (mg/L).

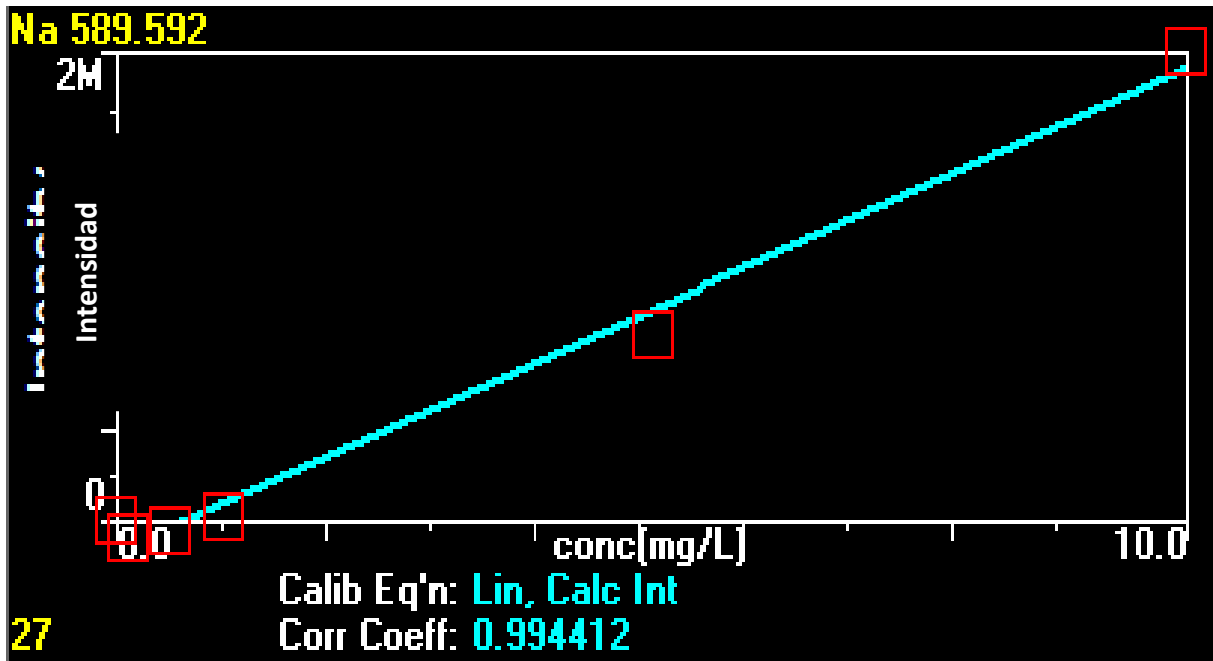


Figura 30. Curva de calibración del Na 589.592 nm utilizando una ecuación lineal. Intensidad (cps) vs concentración (mg/L).



### 7.1.3. Resultados de ICP-OES.

Las tablas 10 y 11 que se muestran a continuación han sido procesados para analizar los elementos de interés respecto a su porcentaje en masa y se corrobora la precisión con la desviación estándar relativa (RSD).

Muestra	Elemento	Concentración (mg/L)	% Masa	RSD	Muestra	Concentración (mg/L)	% Masa	RSD	Muestra	Concentración (mg/L)	% Masa	RSD
<b>1 F-69</b>	Ca	22.62	2.215	2.672	<b>2 F-69</b>	8.579	0.835	5.855	<b>3 F-69</b>	22.84	2.252	2.676
	Cu	0.601	0.059	4.873		0.339	0.033	9.707		2.131	0.210	2.176
	Si	166.3	16.288	2.516		136.5	13.278	1.716		182.3	17.978	1.907
	Ag	0.055	0.005	2.091		0.091	0.009	2.243		0.364	0.036	2.658
<b>1 F-68</b>	Ca	12.5	1.185	0.284	<b>2 F-68</b>	11.94	1.106	1.304	<b>3 F-68</b>	11.89	1.178	0.885
	Cu	1.723	0.163	1.022		--	--	RSD>10		1.151	0.114	0.576
	Si	128.7	12.199	0.725		114.9	10.639	0.881		113.1	11.209	0.670
	Ag	0.398	0.038	1.318		--	--	RSD>10		0.17	0.017	1.327
<b>1 F-66</b>	Ca	13.48	1.343	1.650	<b>2 F-66</b>	14.43	1.394	1.034	<b>3 F-66</b>	13.39	1.274	1.697
	Cu	0.237	0.024	1.851		0.36	0.035	1.182		0.929	0.088	2.315
	Si	201.4	20.060	1.224		103	9.952	2.492		--	--	RSD>10
	Ag	0.139	0.014	2.662		0.23	0.022	1.313		1.035	0.098	2.206
	Au	--	--	RSD>10		0.092	0.009	7.773		--	--	RSD>10

*Tabla 10. Datos obtenidos por ICP-OES donde se identifica el analito en cuestión, la concentración obtenida en mg/L, el % en masa del analito, el límite de detección, RSD y SD.*

*Disgregación efectuada por fusión alcalina.*

Muestra	Elemento	Concentración (mg/L)	% Masa	RSD	Muestra	Concentración (mg/L)	% Masa	RSD	Muestra	Concentración (mg/L)	% Masa	RSD
<b>4 F-69</b>	Ca	30.38	1.482	1.516	<b>5 F-69</b>	29.93	1.456	1.359	<b>6 F-69</b>	29.27	1.435	0.898
	Cu	11.17	0.545	0.710		11.59	0.564	0.325		10.79	0.529	0.543
	Si	280.6	13.688	1.679		261.2	12.704	1.424		280	13.725	0.919
	B	212.1	10.346	1.395		209.7	10.199	1.383		205.3	10.064	0.818
	Ag	1.453	0.071	0.662		1.748	0.085	4.219		1.335	0.065	0.683
<b>4 F-68</b>	Ca	30.5	1.479	1.647	<b>5 F-68</b>	30.29	1.492	1.225	<b>6 F-68</b>	29.96	1.469	0.669
	Cu	10.36	0.502	0.200		10.23	0.504	0.690		11.21	0.550	2.194
	Si	382.8	18.565	1.901		362.7	17.867	1.288		269.7	13.221	0.547
	B	229.4	11.125	1.689		226.8	11.172	1.112		228.8	11.216	0.766
	Ag	1.734	0.084	0.087		1.529	0.075	0.414		2.085	0.102	2.205
<b>4 F-66</b>	Ca	34.05	1.699	1.580	<b>5 F-66</b>	33.45	1.669	2.338	<b>6 F-66</b>	32.74	1.564	0.644
	Cu	3.382	0.169	1.920		3.392	0.169	1.684		3.627	0.173	1.787
	Si	302.1	15.075	1.979		297.6	14.850	2.588		387.6	18.510	0.613
	B	221.4	11.048	1.730		217.1	10.833	2.331		211.9	10.119	0.636
	Ag	1.606	0.080	1.821		1.612	0.080	1.606		2.022	0.097	2.500
	Au	--	--	RSD>10		--	--	RSD>10		0.059	0.003	5.485

*Tabla 11. Datos obtenidos por ICP-OES donde se indica la nomenclatura, el analito en cuestión, la concentración obtenida en mg/L, el % en masa del analito, el límite de detección, RSD y SD.*

*Digestión efectuada con horno de microondas.*

Los elementos que no se mostraron en la tabla 10 por la imprecisión de los resultados, fueron: Au en la muestra 1 F-66, Cu y Ag en la muestra 2 F-68, al igual que el Si y el Au en la muestra 3 F-66.

En las digestiones efectuadas utilizando el horno de microondas, se identificaron concentraciones de Si, B, Ca, Cu, Ag y solamente se obtuvo una concentración precisa de Au en la muestra 6 F-66. El Na no se aprecia en las tablas 10 y 11 porque está saturado.

#### 7.1.4. Verificación del Método.

##### 7.1.4.1. Linealidad.

De la figura 24 a la 30 se aprecia que todos los coeficientes de correlación de las curvas de calibración tienen un valor mayor a 0.99, incluso la mayoría tiene un valor de 0.9999.

El elemento que posee el menor coeficiente de correlación es el Sodio (589.592 nm) con un valor de 0.9944 (Figura 30) y el elemento con mejor coeficiente es el Boro (249.677 nm) con un valor de 0.9999 (Figura 27).

Con base en los datos obtenidos se puede corroborar que las curvas de calibración realizadas con las 5 disoluciones patrón tienen una alta proporcionalidad entre la concentración establecida y las intensidades leídas para cada analito. Al interpolar los datos obtenidos del análisis químico en las escorias problema, la relación lineal contribuyó positivamente en la calidad y precisión deseada para el presente estudio.

##### 7.1.4.1.1. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).

En la tabla 12 se muestran los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) en el análisis del blanco de calibración utilizando ICP-OES. Los límites correspondientes al equipo están dados en unidades de mg/L y los que corresponden al método se determinaron en unidades de por ciento en masa.

Muestra	Elemento	$\lambda$ (nm)	Equipo (mg/L)		Método (% Masa)	
			LOD	LQD	LOD	LQD
<b>Blanco de calibración</b>	Ca	317.93	0.0126	0.0422	0.0006	0.0021
	Cu	327.39	0.0089	0.0298	0.0004	0.0015
	Si	251.61	0.2186	0.7285	0.0109	0.0364
	B	249.68	0.0219	0.0729	0.0011	0.0036
	Na	589.59	0.0614	0.2047	0.0031	0.0102
	Ag	328.07	0.0039	0.0129	0.0002	0.0006
	Au	267.60	0.0199	0.0662	0.0010	0.0033

*Tabla 12. Resultados del blanco de calibración. Nombre del elemento analizado, longitud de onda ( $\lambda$ ), límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) del equipo (mg/L) y del método (% masa).*

Al comparar los límites de detección y de cuantificación dados en % masa (Tabla 12) con los datos obtenidos de las concentraciones en las escorias problema (Tabla 10 y 11), se aprecia que todos estos elementos tienen una concentración mayor al límite de detección (LOD) y al límite de cuantificación (LOQ). Esto indica que la cuantificación de la intensidad de luz detectada corresponde a la señal de la muestra y no a la señal de fondo (ruido), el cual podría estar alterando el análisis por ICP-OES.

#### 7.1.4.2. Precisión.

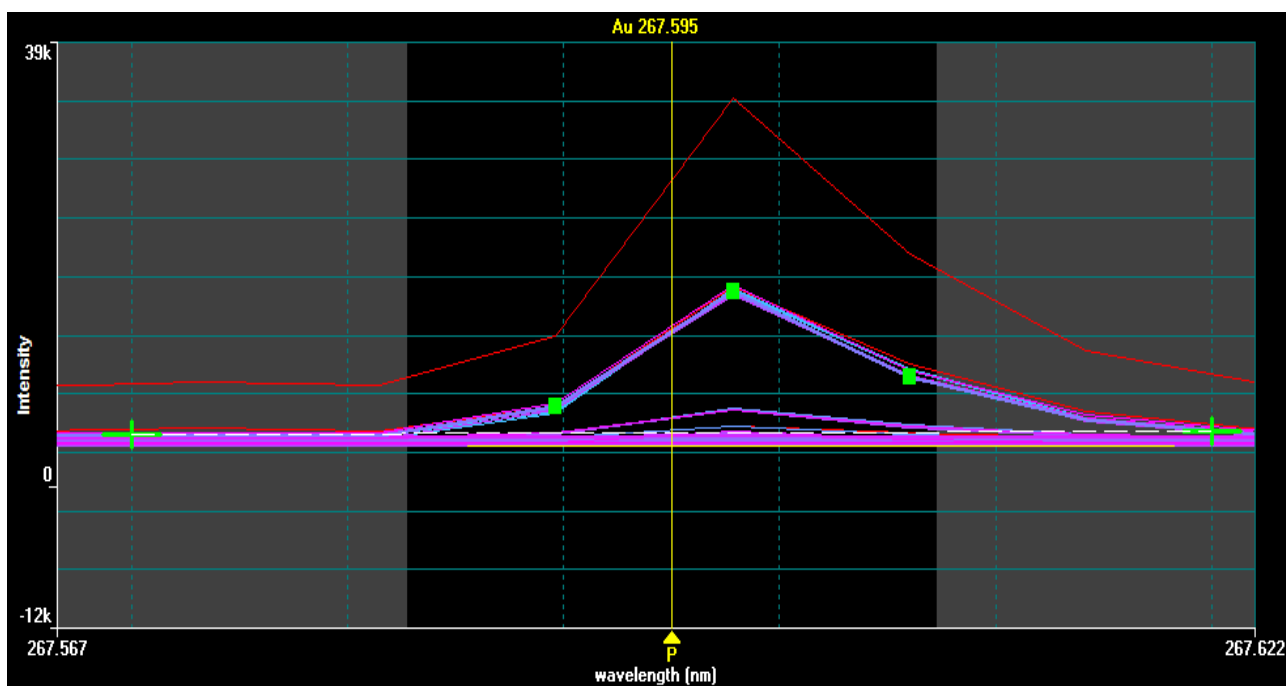
Analizando la precisión del estudio, en las tablas 10 y 11, se aprecian los elementos examinados con detalle (Au, Ag, B, Ca, Cu, Na y Si), los cuales tienen valores de desviación estándar relativa menores a 10. A continuación se muestran los elementos que tienen RSD mayor al parámetro requerido:

Ag y Cu en la muestra 2 F-69	}	<b>Fusión alcalina</b>
Au en la muestra 1 F-66		
Si y Au en la muestra 3 F-66		
Au en la muestra 4 y 5 F-66	}	<b>Horno de microondas</b>

Los datos que cumplen con el parámetro de  $RSD \leq 10$  son estadísticamente aceptados y son aptos para continuar con la verificación del método. Los datos que no cumplieron con este requisito fueron descartados del análisis de resultados ya que las mediciones no son precisas.

#### 7.1.4.3. Interferencias espectrales.

De la figura 31 a la 36 se aprecian los espectros de los elementos analizados a detalle en las escorias y de los estándares utilizados en la curva de calibración.



*Figura 31. Gráfico que representa el espectro del Au a 267.595 nm (Intensidad vs Longitud de onda medida en nanómetros). El color rojo representa el espectro de los estándares, los azules son las digestiones con MW y los morados representan las digestiones por fusión alcalina.*

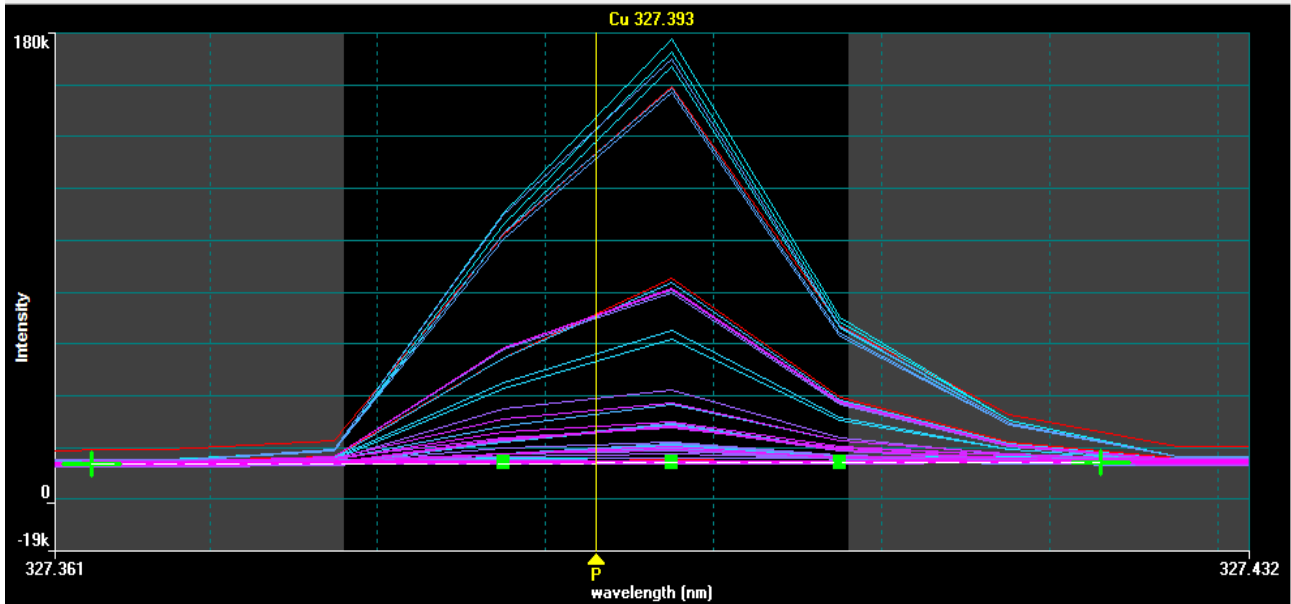


Figura 32. Gráfico que representa el espectro del Cu a 327.393 nm. (Intensidad vs Longitud de onda medida en nanómetros). El color rojo representa el espectro de los estándares, los azules son las digestiones con MW y los morados representan las digestiones por fusión alcalina.

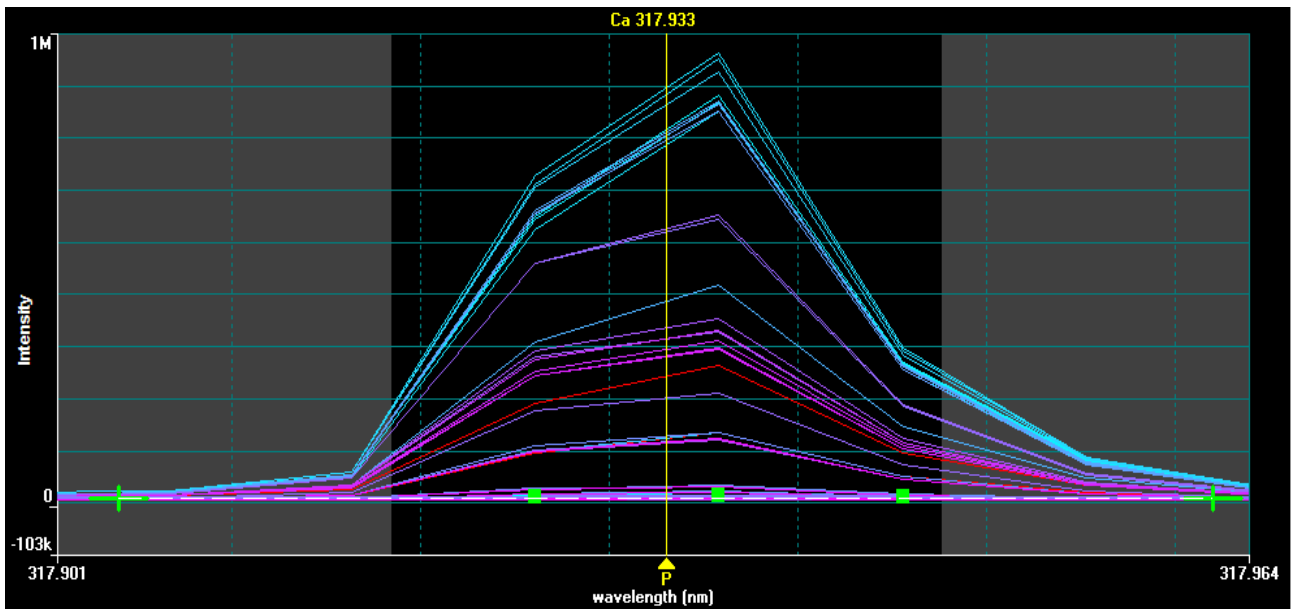


Figura 33. Gráfico que representa el espectro del Ca a 317.933 nm. (Intensidad vs Longitud de onda medida en nanómetros). El color rojo representa el espectro de los estándares, los azules son las digestiones con MW y los morados representan las digestiones por fusión alcalina.

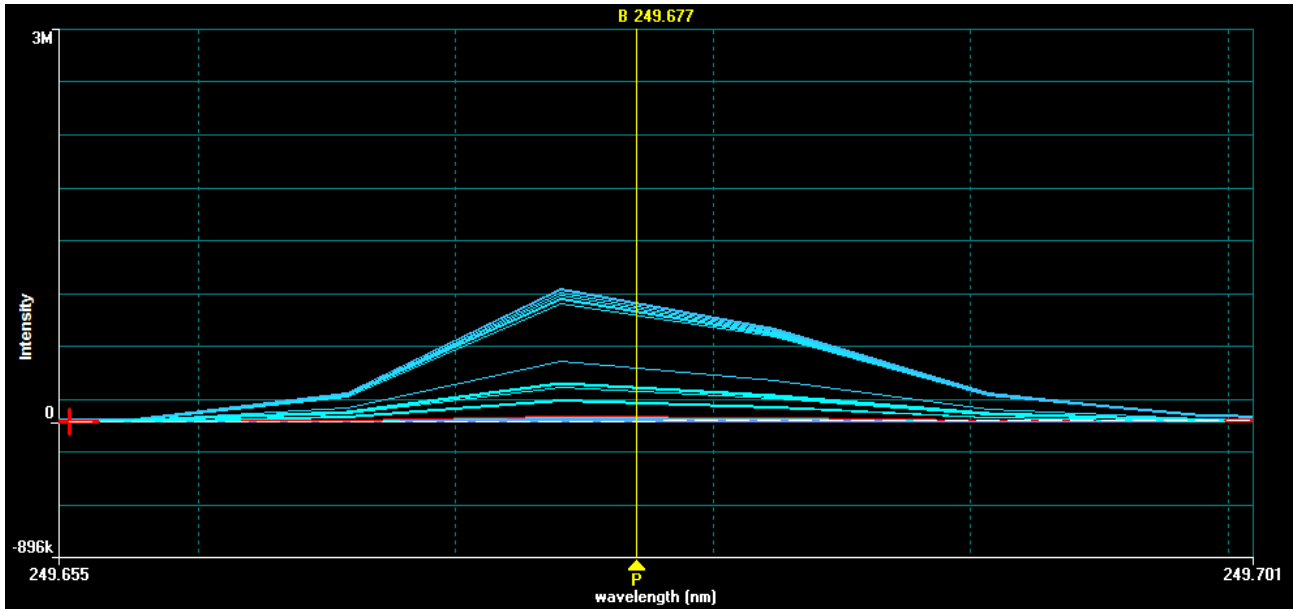


Figura 34. Gráfico que representa el espectro del B a 249.677 nm (Intensidad vs Longitud de onda medida en nanómetros). Digestiones con MW.

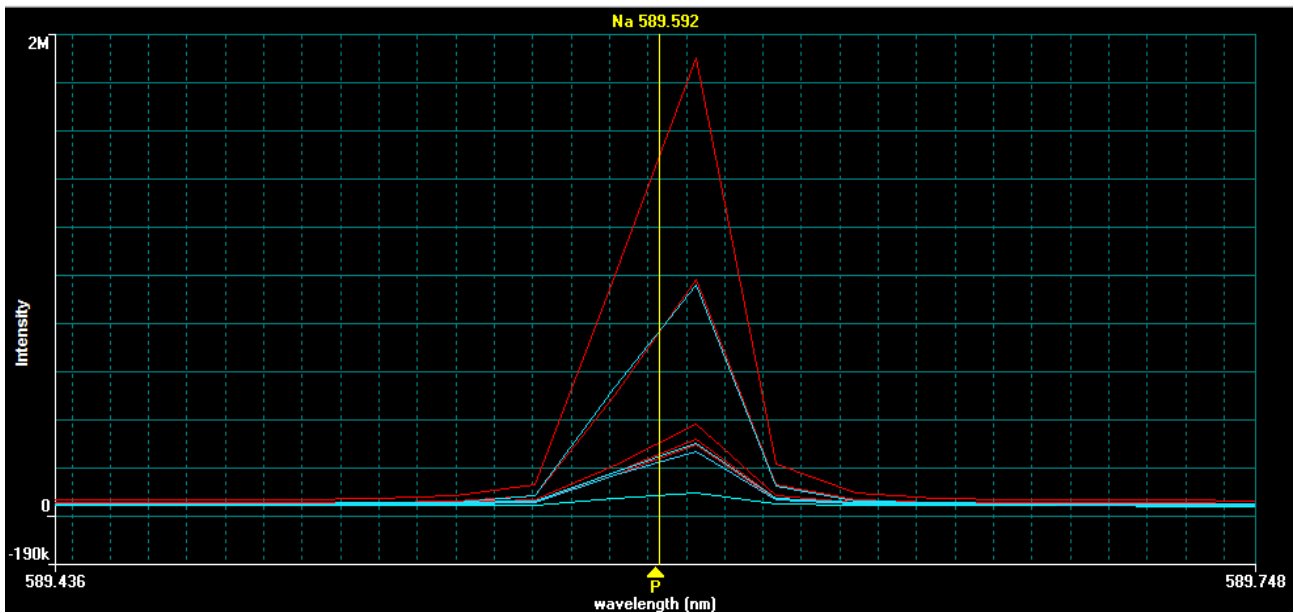
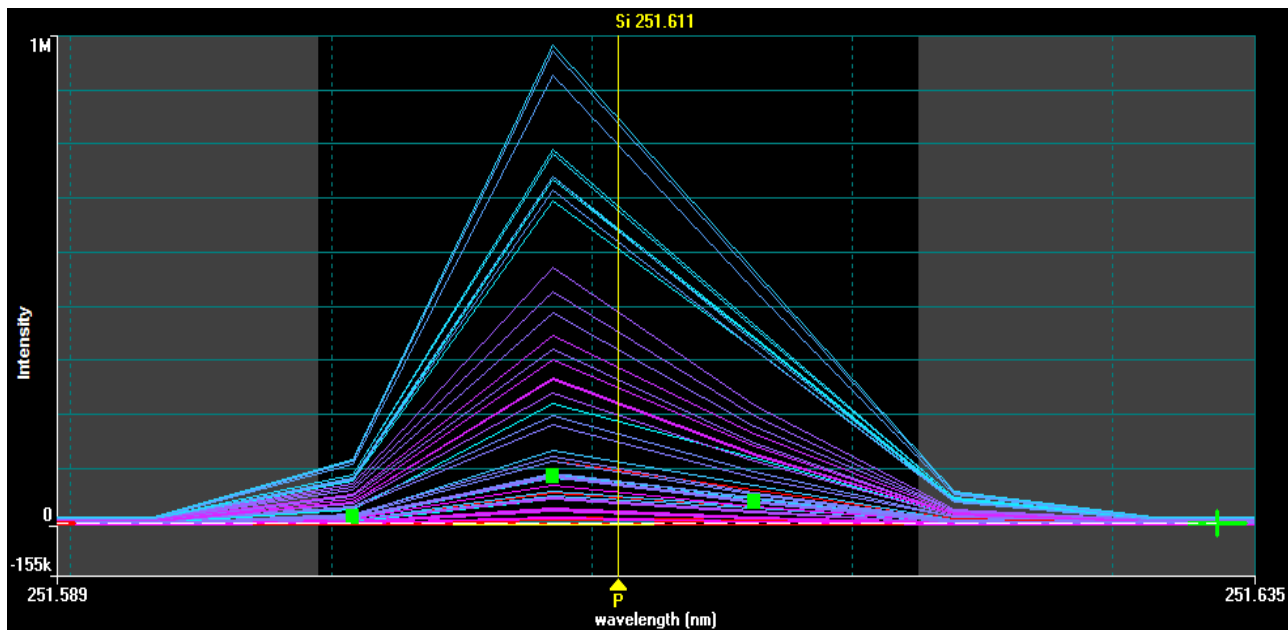


Figura 35. Gráfico que representa el espectro del Na a 589.592 nm (Intensidad vs Longitud de onda medida en nanómetros). El color rojo representa el espectro de los estándares y los azules son los estándares leídos como muestra.



*Figura 36. Gráfico que representa el espectro del Si a 251.611 nm (Intensidad vs Longitud de onda medida en nanómetros). El color rojo representa el espectro de los estándares, los azules son las digestiones con MW y los morados representan las digestiones por fusión alcalina.*

De la figura 31 a 36, en color amarillo se observa la longitud de onda la cual corresponde al blanco de calibración, de rojo los espectros de los estándares utilizados en la curva de calibración y los demás colores pertenecen a las lecturas de las muestras.

En el caso de los elementos saturados, como se puede ver en las figuras 34 y 36 (B 249.677 nm y Si 252.611 nm), los espectros de las muestras sobrepasan a los espectros de los estándares pero en ninguno de los elementos analizados a detalle se observan interferencias espectrales. Tampoco se observan dichas interferencias en la figura 35 (Na 589.592 nm), en la cual únicamente se muestran los espectros de los estándares y de estándares leídos como muestra.

De acuerdo con estos resultados se confirma que no existen espectros con longitudes de onda parecidos a los elementos de interés que obstruyan o alteren la cuantificación de intensidad de luz obtenida. En cuanto a los elementos saturados, se sabe que existe una relación lineal entre la intensidad de luz del elemento y la concentración, pero en algunas ocasiones la luz emitida es excesiva y la cuantificación ya no es tan precisa [Sección 5.7.2.]; por ello, el sodio no pudo ser cuantificado con precisión.



#### 7.1.4.4. Repetibilidad.

En las figuras 37 a 42 se observan los resultados de los análisis en las muestras F-69, F-68 y F-66 a fin de analizar la repetibilidad en las lecturas.

En el caso de la fusión alcalina (figuras 37 y 38), se aprecia que los valores de las concentraciones del calcio son similares en las tres muestras de escorias (F-69, F-68 y F-66), los del silicio en las muestras F-69 y F-68 y de la plata son semejantes las muestras F-69 y F-68. En el caso del cobre se observa cierta disparidad en las repeticiones del análisis para cada muestra y en el oro únicamente se cuantificó la muestra 2 F-66.

Al cuantificar las concentraciones del Ca, B, Cu, Si, Ag y Au en las muestras digeridas con el horno de microondas (figuras 40 y 41), se observa una excelente relación en los valores del análisis efectuado por triplicado. El calcio, boro, cobre y plata son los elementos con mayor similitud, los valores del silicio son bastante aproximados y el oro se cuantificó solamente en la muestra 6 F-66.

A pesar de cuantificar el oro exclusivamente en una lectura de la muestra F-66, se puede contemplar que la mejor repetibilidad entre los elementos analizados a detalle con  $RSD \leq 10$  se obtuvo al digerir las escorias con el horno de microondas analítico.

### 7.1.5. Graficas de Resultados de ICP-OES.

En las figuras 37 a 42 se grafican los datos de las tablas 10 y 11 de acuerdo con su respectiva técnica de digestión o disgregación.

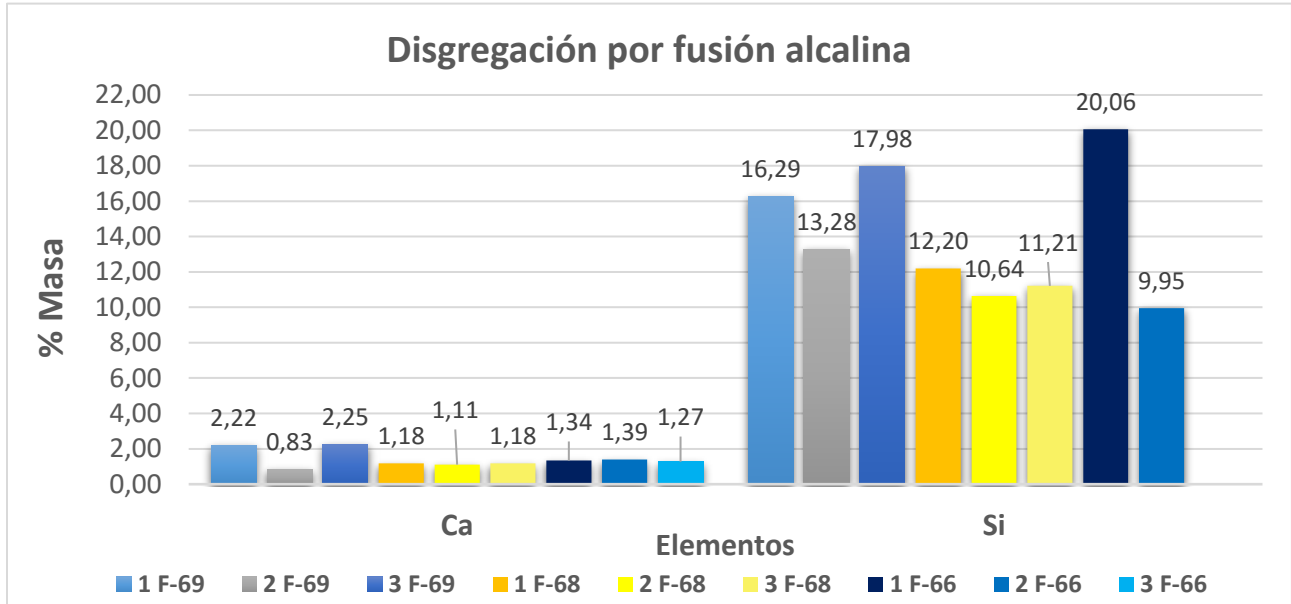


Figura 37. Gráfico que representa el % en masa del Ca, y Si en las disgregaciones efectuadas por fusión alcalina.

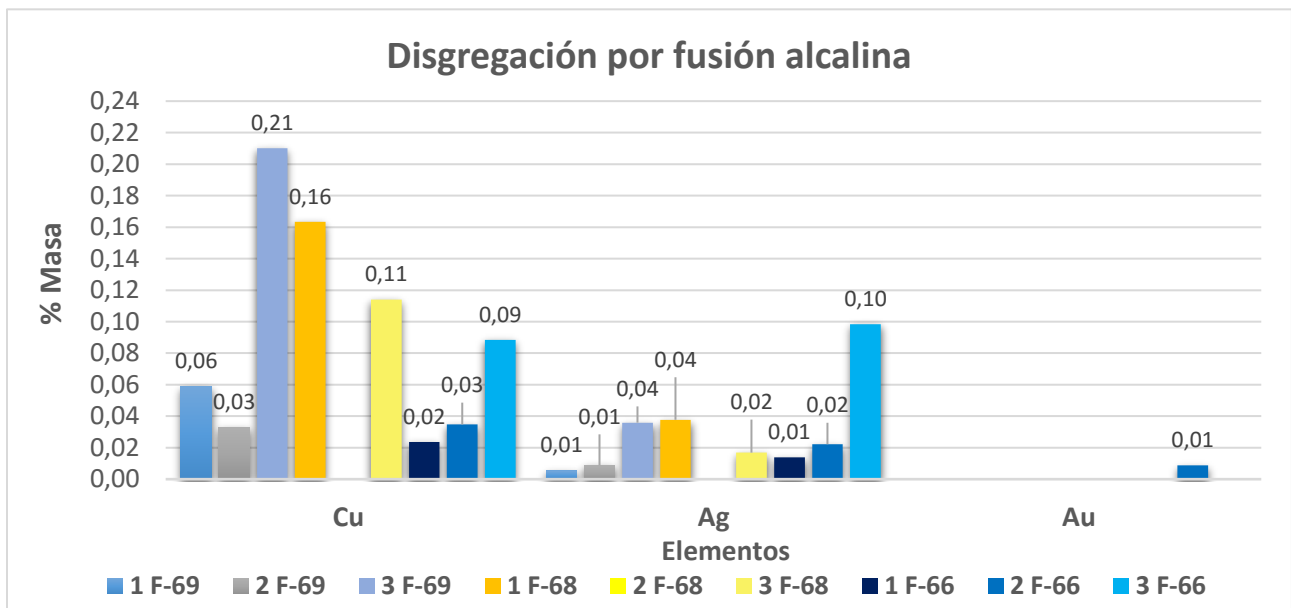


Figura 38. Gráfico que representa el % en masa del Cu, Ag y Au en las disgregaciones efectuadas por fusión alcalina.

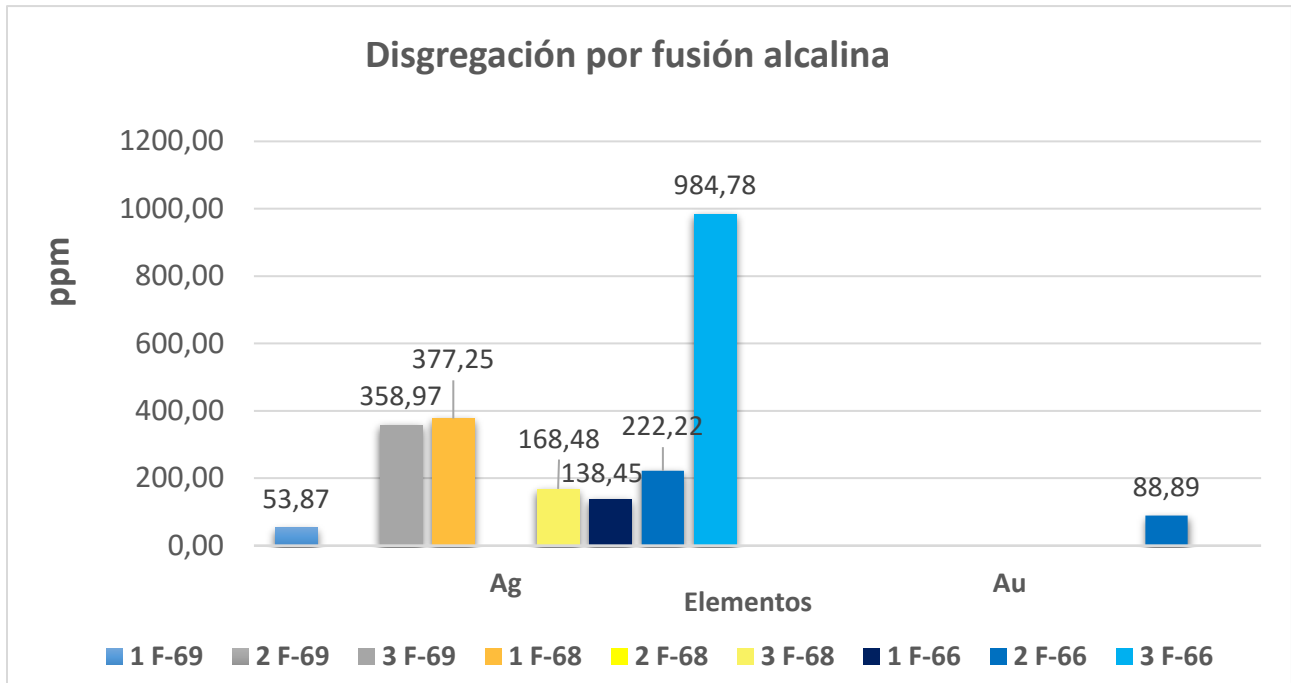


Figura 39. Gráfico que relaciona la concentración en ppm de Ag y Au en las disgregaciones efectuadas por fusión alcalina.

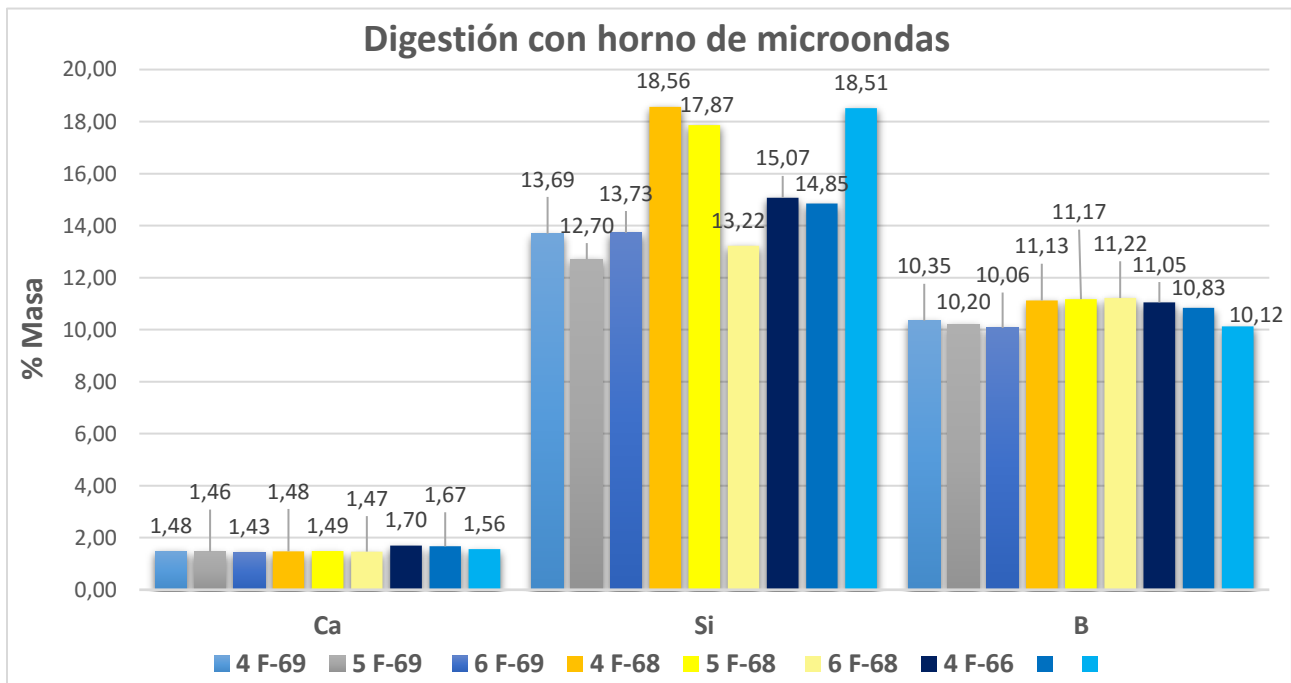


Figura 40. Gráfico que relaciona el % en masa del Ca, Si y B en las digestiones efectuadas en horno de microondas analítico.

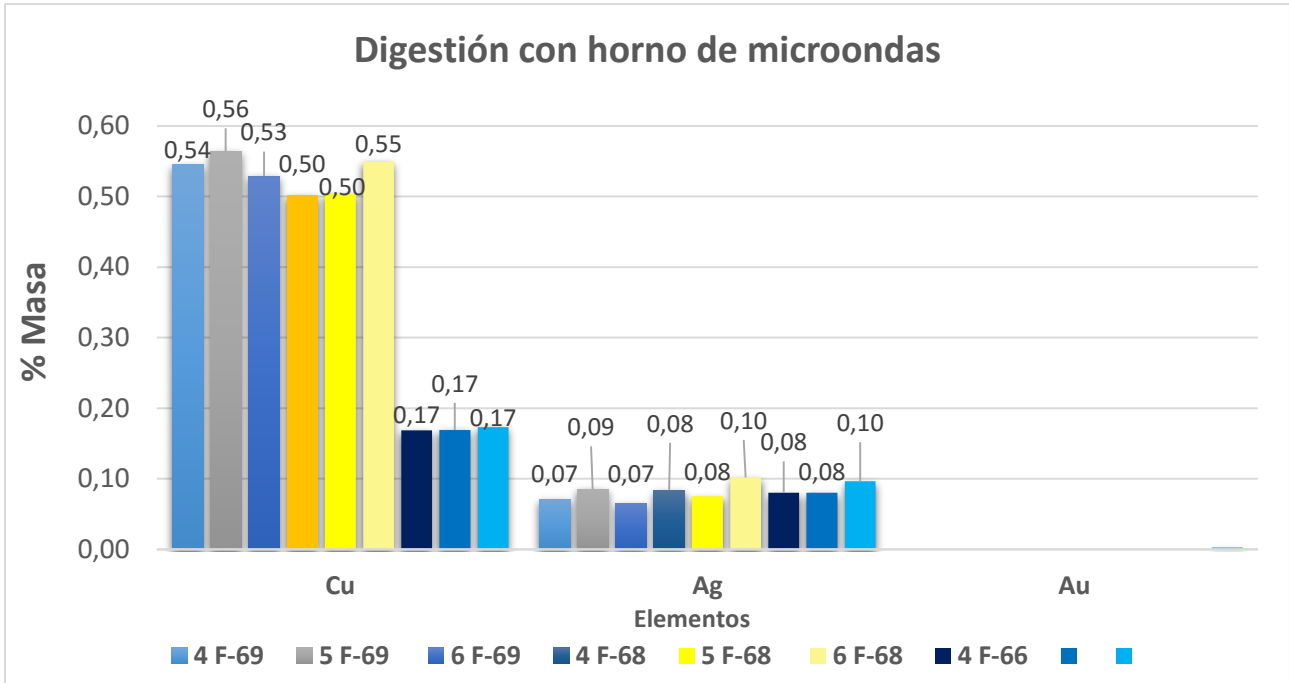


Figura 41. Gráfico que relaciona el % en masa del Cu, Ag y Au en las digestiones efectuadas en horno de microondas analítico.

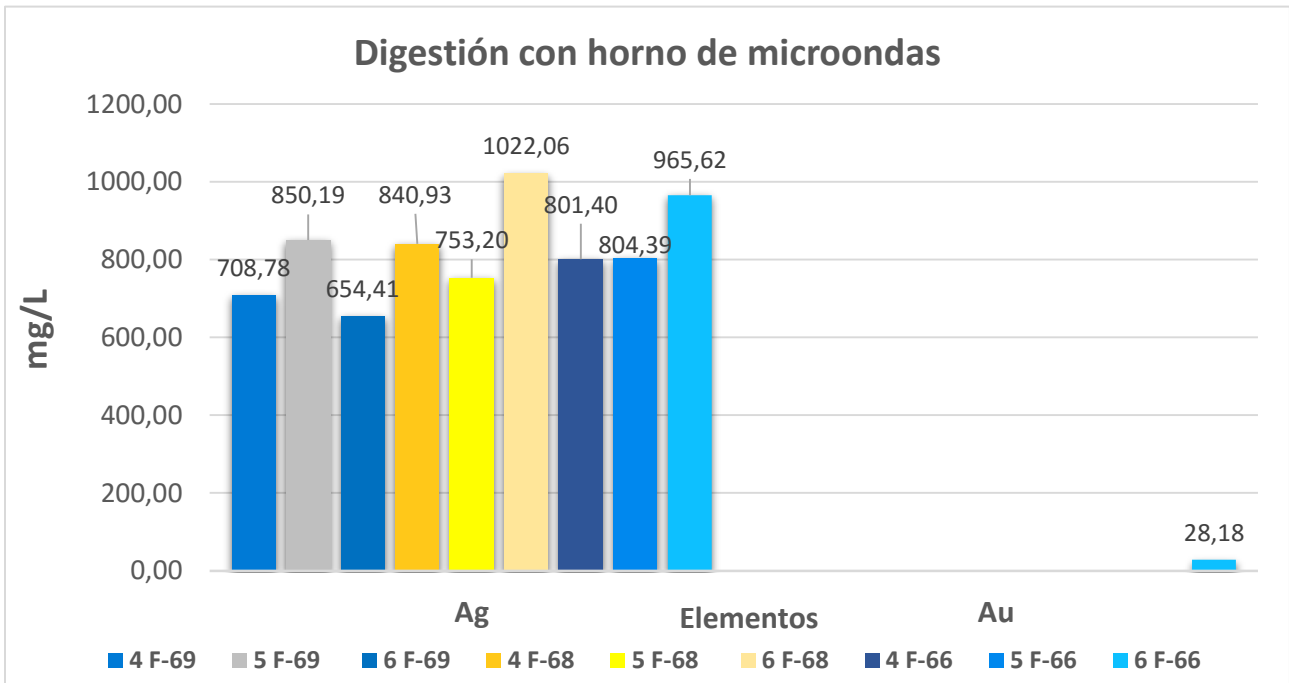


Figura 42. Gráfico que relaciona la concentración en mg/L de Ag y Au en las digestiones efectuadas por horno de microondas analítico.

Como se puede observar en la figura 37 y 40, la concentración de silicio fue la más alta en las 2 técnicas de digestión; en la digestión con microondas prosiguió la concentración del boro, consecutivamente la del calcio, cobre, plata y oro para las 2 técnicas. En el caso del oro, sólo se obtuvo un valor preciso en cada técnica (2 y 6 F-66).

En las figuras 37 y 38, las cuales corresponden a las disgregaciones por fusión alcalina, se muestran ciertas variaciones en los análisis efectuadas para la misma muestra. El elemento que tuvo valores similares fue el calcio. Por otra parte, el análisis efectuado en las muestras digeridas con horno de microondas mostró gran similitud en las concentraciones obtenidas de los elementos analizados a detalle (figura 40 y 41). El único elemento con variaciones fue el oro.

Asimismo, al comparar los resultados de las 2 técnicas, se aprecia cierta similitud en el intervalo de concentraciones obtenidas.

En la figura 39 y 42, las cuales corresponden a la concentración de oro y plata en partes por millón, se observa que las concentraciones son sumamente pequeñas y a pesar de esto, la mejor relación entre los valores obtenidos se aprecia en la digestión con horno de microondas.

Examinando los datos obtenidos, las altas concentraciones de silicio probablemente se deban a la composición de las escorias metalúrgicas, las cuales están formadas por distintos tipos de silicatos. Otra posible fuente podría ser la adición de dióxido de silicio, el cual pudo ser utilizado como fundente durante la fusión de oro, aunque este fundente no es utilizado comúnmente en el proceso de concentración.

En el caso del sodio, este elemento no se pudo cuantificar con precisión ya que las concentraciones obtenidas fueron muy altas y se registró como elemento saturado. Esto podría atribuirse a que el fundente utilizado durante el proceso de concentración de oro y plata contenía este elemento en su composición, como es el caso del bórax ( $Na_2B_4O_7$ ), del nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) o del carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ). De los fundentes mencionados, comúnmente se utiliza el borato de sodio o mejor conocido como bórax o atincar.

Como se observa en la figura 40, los valores de la concentración del boro son considerablemente altos y podrían deberse a este mismo fundente ( $Na_2B_4O_7$ ). Cabe destacar que únicamente se muestran las concentraciones del boro en la digestión con microondas (figura 40), ya que en la disgregación por fusión alcalina se requirió de metaborato de litio ( $LiBO_2$ ) y la concentración de este reactivo alteraría la cuantificación de las escorias estudiadas.

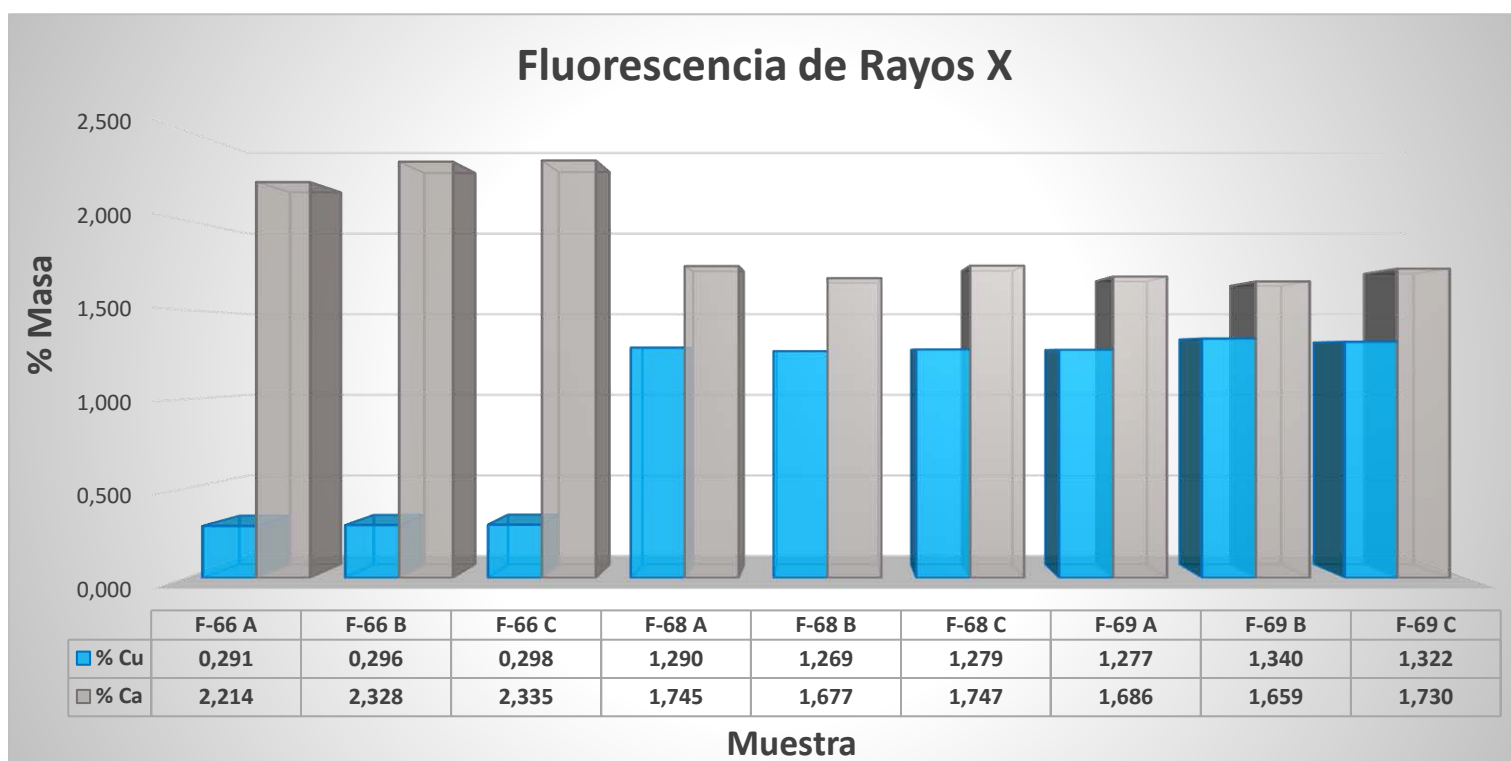
En los elementos con menores concentraciones, los resultados del cobre indican que este elemento no se precipitó por completo durante el proceso Merrill-Crowe o tal vez el precipitado no fue oxidado en su totalidad durante la fusión del doré. Esto

provoca la alteración en el punto de fusión de la aleación Au-Ag y de igual manera en el rendimiento del proceso (Sección 5.2).

A pesar de que las concentraciones identificadas de oro y plata son muy bajas, éstas son sumamente importantes ya que son los elementos que se desean concentrar. Por lo tanto, estos elementos no deben encontrarse en las escorias de estudio. De acuerdo con los datos mostrados en esta sección (7.1.4.), las mayores concentraciones y mejor repetibilidad en los análisis se podrían adjudicar a que el proceso de digestión utilizando horno de microondas analítico tuvo mayor efectividad en comparación con la disgregación por fusión alcalina.

## 7.2. Fluorescencia de Rayos X

A continuación se presentan las concentraciones obtenidas de Cu, Ca, Ag y Au en el análisis realizado por fluorescencia de rayos X. La concentración del Cu y del Ca se representa en % en masa (figura 43) y la del Au y Ag en mg/kg (figura 44).



*Figura 43. Concentraciones (% masa) de Cu y Ca obtenidas por fluorescencia de rayos X.*

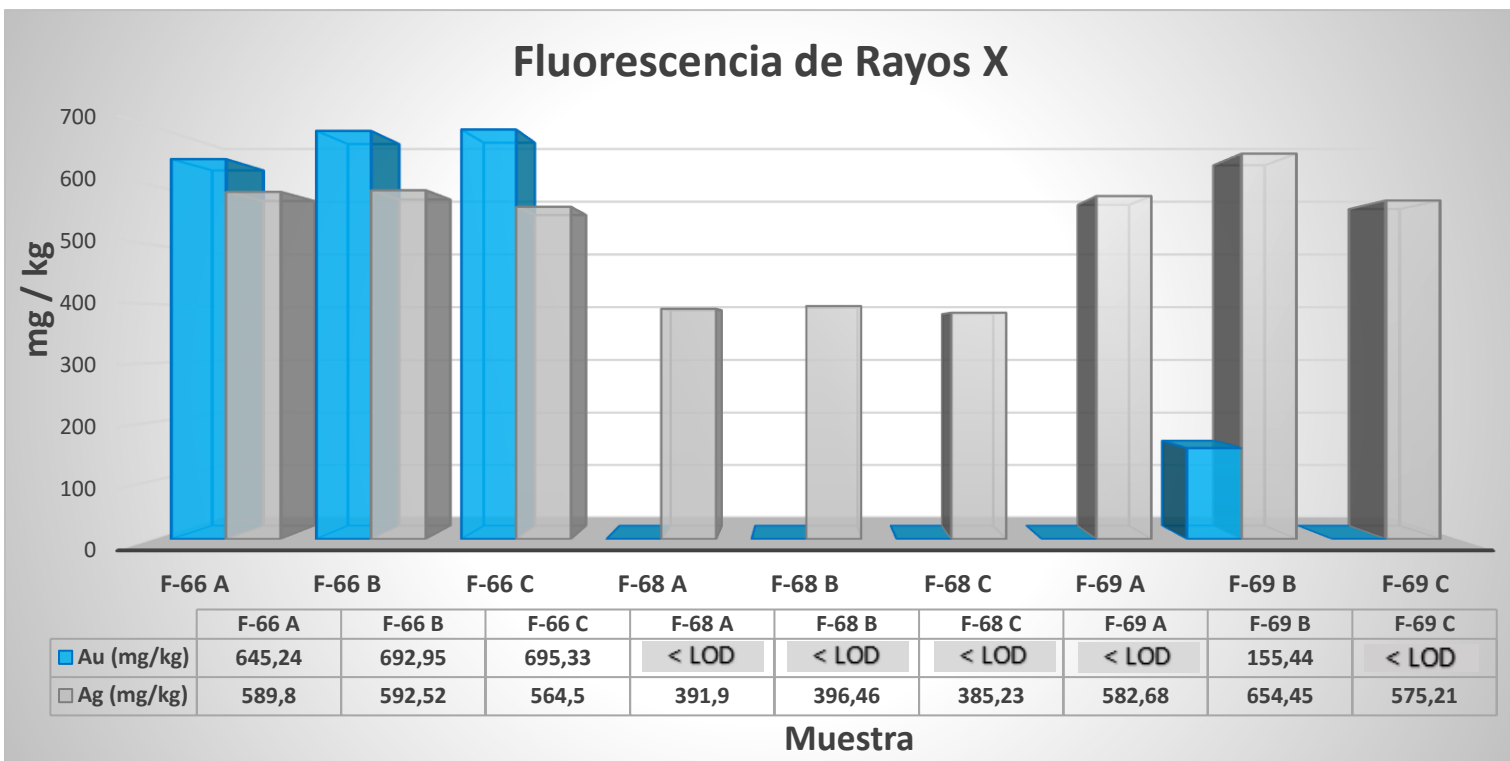


Figura 44. Concentraciones (mg/kg) de Au y Ag obtenidas por fluorescencia de rayos X.

*\*Los valores de concentraciones mencionados a continuación, son promedios de los análisis en cada muestra, la única excepción es en el valor del oro (muestra F-69 B).*

En la figura 43 se aprecian las concentraciones más altas de los elementos de interés. El cobre tuvo menores concentraciones en la muestra F-66 con 0.295 % masa, las concentraciones de las muestras F-68 y F-69 son muy similares con 1.296 % en masa. Asimismo la concentración del calcio difiere en la muestra F-66 con 2.26 % en masa y 1.707 % en masa para las muestras F-68 y F69.

En la figura 44 se observan las concentraciones más bajas (mg/kg), las cuales corresponden al oro y a la plata. Al igual que en el cobre y el calcio, se tuvo cierta disparidad entre las 3 muestras analizadas. En la muestra F-68 se cuantificó la menor concentración de plata, con un valor de 391.19 mg/kg y las mayores concentraciones en la F-66 y F-69 con 593.19 mg/kg.

En el caso del oro, se obtuvo una concentración promedio de 677.84 mg/kg en la muestra F-66 y en las demás lecturas sólo se cuantificó la muestra F-69 B con un valor de 155.44 mg/kg. Las demás concentraciones están por debajo del límite de detección.

Con base en los resultados citados, en el cobre, calcio y oro se observa una buena relación entre los valores de concentración para cada una de las muestras, a diferencia del oro, ya que la repetibilidad en dichos valores difiere en las muestras F-68 y F-69.

A pesar de que esta técnica es de menor sensibilidad respecto a otras, como es el caso de la espectroscopia de emisión atómica con ICP; se pudo cuantificar la concentración del calcio, el cual es un posible componente de los fundentes utilizados durante el proceso de concentración de oro y plata. Además, se encontraron elementos de alto valor económico como son el oro y la plata, los cuales se encuentran en la composición de las escorias problema. Su concentración es mínima pero muy importante ya que estos elementos tienen alto valor agregado e idealmente deberían encontrarse en el concentrado del proceso y no en las escorias.

Es posible que la disparidad en los resultados del oro se atribuya a las bajas concentraciones que se encuentran en las escorias, a pesar de haber realizado una homogenización previa a cada una de las lecturas efectuadas por la técnica de fluorescencia de rayos X, este proceso es puntual y la muestra no es 100 % homogénea.

### 7.3. Conjunto de resultados

En la siguiente tabla se muestran todos los elementos cuantificados en cada una de las técnicas de análisis.

<b>Técnica de análisis químico</b>	<b>Método de digestión</b>	<b>Elementos o compuestos encontrados</b>
<i>Fluorescencia de rayos X</i>	----	Ag, As, Au, Ba, Ca, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Ni, Pb, Pd, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Zn
<i>Emisión atómica con ICP</i>	Fusión alcalina	Ag, Au, B, Cu, Ca, Fe, Ga, Ge, In, <u>Li</u> , Mg, <u>Na</u> , Rb, Rh, Si, Sn, Y, Zn, Zr
	Horno de microondas analítico	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Li, Mg, Mn, <u>Na</u> , Ni, Pb, Rb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, Zn, Zr.

**Tabla 13. Elementos encontrados utilizando diferentes técnicas de análisis químico (Fluorescencia de rayos X e ICP-OES). Los elementos subrayados están saturados.**



En la tabla 13 se aprecian 27 elementos analizados utilizando ICP-OES con digestión por medio de microondas de los cuales 16 elementos se pueden comparar con la técnica de Fluorescencia de rayos X y 16 con la de ICP-OES disgregando por fusión alcalina. Al conjuntar dichas técnicas de análisis, se observa que 7 elementos en común (Ag, Au, Ca, Cr, Cu, Fe y Zn) fueron identificados como componentes de las escorias problema.

En la tabla 14 se presentan los elementos asociados a los fundentes del proceso de concentración de Au-Ag.

Fundentes				
Compuesto		Elementos	Elementos encontrados	Técnica de análisis con la que se identificó
$Na_2B_4O_7$	(Bórax)	Na	Na	ICP-OES
$SiO_2$	(Sílice)	B	B	ICP-OES
$Na_2CO_3$	(Carbonato de sodio)	Si	Si	ICP-OES
$CaF_2$	(Fluoruro de calcio)	C		
$NaNO_3$	(Nitrato de sodio)	Ca	Ca	ICP-OES, FRX
		F		

*Tabla 14. Composiciones de fundentes y los elementos encontrados en las escorias analizadas.*

Examinando el contenido de la tabla 14, se observa que el calcio pudo ser analizado por fluorescencia y por espectroscopia de emisión atómica, a diferencia del Sodio, Boro y Silicio, los cuales fueron analizados únicamente por ICP-OES debido a que no se tuvieron las características necesarias para poder indagar sobre ellos a partir de la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX).

En la tabla 15 se aprecian los promedios de las concentraciones (% Masa) de los elementos mayoritarios y la desviación estándar de cada una de las escorias de acuerdo con la técnica de FRX e ICP-OES.

		F-69		F-68		F-66	
Técnica	Elemento	$\bar{X}$	RSD	$\bar{X}$	RSD	$\bar{X}$	RSD
		(% Masa)		(% Masa)		(% Masa)	
MW	Si	13.417	0.033	16.1	0.108	15.953	0.097
	B	10.237	0.009	10.903	0.027	10.53	0.032
	Pb	5.009	0.012	5.217	0.046	2.092	0.019
	Ca	1.462	0.011	1.444	0.02	1.623	0.03
	Cu	0.548	0.02	0.507	0.06	0.168	0.018
	Fe	0.385	0.024	0.187	0.042	0.168	0.018
	Ni	0.279	0.011	0.189	0.047	0.127	0.018
	Al	0.135	0.022	0.269	0.022	0.171	0.042
	Mg	0.081	0.01	0.116	0.041	0.102	0.023
	Ag	0.074	0.095	0.085	0.137	0.085	0.084
	Au	0	0	0	0	0.001	1.225
Fusión	Si	15.849	0.106	11.352	0.049	10.003	0.709
	Pb	2.68	0.374	3.56	0.082	1.52	0.022
	Ca	1.767	0.323	1.156	0.027	1.337	0.032
	Fe	0.352	0.015	0.116	0.613	0.189	0.046
	Ni	0.162	0.126	0.09	0.352	0.063	0.123
	Cu	0.101	0.672	0.092	0.641	0.049	0.501
	Al	0.08	0.372	0.091	0.612	0.098	0.088
	Mg	0.062	0.291	0.086	0.031	0.083	0.069
	K	0.041	0.118	0.035	0.276	0.057	0.066
	Ag	0.017	0.707	0.018	0.735	0.045	0.734
	Au	0	0	0	0	0.003	1.225
FRX	Pb	9.746	0.004	10.787	0.01	3.641	0.007
	Ca	1.692	0.015	1.723	0.016	2.292	0.021
	Cu	1.313	0.017	1.279	0.006	0.295	0.008
	S	1.129	0.03	1.313	0.017	0.562	0.032
	Fe	0.748	0.006	0.369	0.012	0.282	0.023
	Ni	0.635	0.011	0.469	0.018	0.211	0.009
	As	0.433	0.084	0.52	0.036	0.118	0.073
	K	0.095	0.014	0.096	0.015	0.099	0.02
	Ag	0.06	0.051	0.039	0.01	0.058	0.019
	Au	0.005	1.225	0	0	0.068	0.029

Tabla 15. Componentes representativos de las escorias analizadas, su respectiva concentración promedio y desviación estándar en el análisis por ICP-OES y FRX.

Además de los elementos analizados con detalle en la sección 7.1 (Ag, Au, B, Ca, Cu, Na y Si); en la tabla 15 se observan altas concentraciones de Plomo con un valor máximo de 10.787 en la muestra F-68 por FRX y cantidades considerables de níquel y hierro en las técnicas ICP-OES y FRX (0.635 y 0.748, respectivamente en la muestra F-69 por FRX). El aluminio y el magnesio se encontraron en menores concentraciones con 0.269 y 0.116 en la F-69 por MW como valor máximo. El aluminio y el magnesio no se pudieron cuantificar por FRX.

Al analizar todas las técnicas, en la tabla 15 se aprecia que la mayoría de los componentes representativos de cada escoria y sus respectivos promedios de concentración son similares en cada técnica. Además se observa una gran similitud en los componentes mayoritarios.

Si se comparan las concentraciones de los elementos de interés (Ag, Au, B, Ca, Cu y Si) en los dos análisis efectuados por ICP-OES, se notan mayores concentraciones en la digestión por MW que en la disgregación por fusión alcalina. En el caso de la FRX, la mayoría de las concentraciones son las más altas, comparando los 3 procesos de análisis, tal es el caso del Plomo, Calcio y Cobre.

En cuanto a las desviaciones estándar mostradas en la tabla 15, la mayoría de los elementos analizados tienen un RSD bajo. Los elementos con mayor RSD identificado en los 3 procesos de análisis fueron: el silicio con un valor máximo de 2.463 en la muestra F-69 por MW, el Plomo con 1.418 en la F-68 por fusión, el calcio con 0.808 en la F-68 por fusión y el Boro con 0.474 en la F-66 por MW.

Las altas concentraciones encontradas de sodio, silicio, boro y de calcio, posiblemente provengan de los componentes de los fundentes utilizados en el proceso de concentración de Au y Ag. Los demás elementos como el plomo, níquel, hierro, aluminio y magnesio son las impurezas que se desean desechar de la fusión y que pueden provenir del baño metálico o de los fundentes utilizados.

En el caso de las mayores concentraciones encontradas en los elementos de interés, probablemente se deba a que la digestión por MW fue más efectiva que la disgregación por fusión alcalina. Por lo tanto, la matriz de las muestras se digirió y sus respectivos componentes se pudieron cuantificar por la técnica ICP-OES. Además, como sus desviaciones estándar entre las repeticiones de cada análisis son menores que en la fusión alcalina, se corrobora que la digestión por MW fue más precisa.

De los 3 procesos de análisis efectuados, las concentraciones más altas de los elementos mayoritarios y las menores desviaciones estándar se obtuvieron en los análisis por FRX. Por lo tanto, se comprueba la existencia de Ag y Au en pequeñas concentraciones y de Ca, Cu, Pb, S y Fe (principalmente) en la composición de las escorias.

## Capítulo V.

### 8. Conclusiones.

#### 8.1. Conclusiones Generales.

- La disgregación con fusión alcalina y la digestión en horno de microondas analítico fueron efectivas en las muestras de escorias con matrices difíciles de tratar químicamente.
- Se cuantificaron con éxito las muestras de escorias por medio del equipo de fluorescencia de rayos X e ICP-OES.
- En el análisis de fluorescencia de rayos X se obtuvieron valores similares a los datos obtenidos en los análisis por ICP-OES.

#### 8.2. Conclusiones Particulares.

- Las condiciones de operación propuestas (potencia= 1 300 W, flujo de bomba peristáltica= 2.0 mL/min, flujo de argón para nebulizar= 0.5 L/min, flujo de argón para plasma= 15 L/min, flujo de argón para gas auxiliar= 0.2 L/min, visión de lectura axial, tiempo de lectura= 30 segundos y cámara tipo Scott como nebulizador), fueron adecuadas para efectuar el análisis químico utilizando la técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
- Se verificó el método de análisis cumpliendo con los parámetros de linealidad (obteniendo valores mayores a 0.99 en la curva de calibración), de precisión (analizando los datos con  $RSD \leq 10$ ) y de repetibilidad (corroborando la similitud en los resultados).
- En el análisis espectral de los elementos estudiados, no se encontraron interferencias que pudieran provocar desviaciones en la cuantificación de dichos elementos.
- Los elementos principales que se cuantificaron y que componen las escorias son: Na, B, Si, C, Ca y Mg. De estos elementos únicamente se pudo analizar Ca por fluorescencia de rayos X.

- Las concentraciones de Au y Ag identificadas en las escorias indican que se podría mejorar el rendimiento del proceso de fusión si se modifica la composición o la cantidad de fundentes adicionados durante dicho proceso.

### 8.3. Otras Conclusiones

- La disgregación por fusión alcalina fue efectiva, aunque el proceso fue más elaborado, se tuvo menor cantidad de elementos cuantificados con precisión y mayor disparidad en las concentraciones obtenidas de las mismas muestras.
- La digestión efectuada en horno de microondas analítico fue más efectiva, se identificaron más elementos, mayores concentraciones y valores de desviaciones estándar muy bajos en comparación con la fusión alcalina.
- De acuerdo con las técnicas de análisis, las variaciones en los resultados se atribuyen a la preparación de las muestras, la cual se llevó a cabo en la mina de procedencia.
- De acuerdo con los datos obtenidos y con el diagrama ternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , los fundentes que probablemente se utilizaron en la fusión fueron  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y  $\text{SiO}_2$ .

## Capítulo VI.

### Anexo I. Glosario.

**Analito:** Especie de interés a determinar en un análisis. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Calibración:** Conjunto de operaciones que establecen, en condiciones especificadas, la relación entre los valores de las magnitudes indicadas por un instrumento de medición o un sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada o un material de referencia, y los valores correspondientes de la magnitud realizada por los patrones. (NMX-Z-055-1997-IMNC)

**Corrida:** Conjunto de muestras analizadas en forma continua, bajo las mismas condiciones experimentales. (NOM-177-SSA1-1998)

**Desviación/Sesgo:** Error sistemático de un proceso de medición. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Ensayo/Prueba:** Determinación de una o más características de acuerdo con un procedimiento. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Especificidad:** Es la capacidad de determinar el analito inequívocamente en presencia de componentes los cuales se espera que estén presentes. Comúnmente puede incluir impurezas, degradantes, matriz, etc. (Métodos Analíticos Adecuados a su propósito, CENAM, 1998)

**Exactitud de medición:** Grado de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero (o real) de lo medido (el mensurando). (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Exactitud relativa:** Grado de concordancia entre los resultados del método evaluado y los obtenidos utilizando un método de referencia reconocido. (Política de selección y validación de métodos de ensayo)

**Incertidumbre de medición:** Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente, ser atribuidos al mensurando. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Intervalo de trabajo:** Intervalo de las concentraciones analíticas o los valores de las propiedades sobre las cuales el método va a ser aplicado. Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal, en el que, la señal de respuesta del sistema de medición tendrá una relación lineal con la concentración del analito o el valor de la propiedad. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Límite de cuantificación:** Es aquel valor de concentración mínimo que puede obtenerse con una imprecisión aceptable. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Límite de detección:** Concentración mínima de un analito en la matriz de una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo condiciones analíticas específicas. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Linealidad:** Intervalo de concentraciones del analito en el que la respuesta del sistema de medición es una función lineal de la concentración; la representación gráfica de este tramo debe exhibir una buena correlación de los puntos experimentales a la recta de regresión para que el método analítico en cuestión sea aceptable. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Magnitud (medible):** Atributo de un fenómeno, de un cuerpo o de una sustancia, que es susceptible de distinguirse cualitativamente y de determinarse cuantitativamente. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Material de referencia (MR):** Material o sustancia cuyo(s) valor(es) es(son) suficientemente homogéneo(s) y bien definido(s) para permitir su uso para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método o la atribución de valores a los materiales. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Material de referencia certificado (MRC):** Material de referencia acompañado de un certificado cuyo(s) valor(es) de la(s) propiedad(es) es(son) certificado(s) por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual los valores de propiedad son expresados y para la cual cada valor certificado está acompañado de una incertidumbre a un nivel de confiabilidad indicado. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Medición:** Conjunto de operaciones que tienen por finalidad determinar el valor de una magnitud. (NMX-Z-055-IMNC-2005)

**Método desarrollado por el laboratorio:** Método analítico que no se encuentra en normas u otras colecciones de métodos, ni en publicaciones de terceros, habiendo sido desarrollado por el propio laboratorio. (Política de selección y validación de métodos de ensayo)

**Muestra blanco:** Material que es similar en matriz y estado físico de preparación a las muestras que están siendo analizadas como muestras problema, pero que no contiene el analito nativo y que es usado con el propósito de dar seguimiento a diferentes aspectos del proceso analítico. (Política de selección y validación de métodos de ensayo, Oficina de Acreditación Guatemala, 2005)

**Muestra de control:** Material de composición conocida usado con el propósito de dar seguimiento al proceso analítico, que debe ser similar a las muestras que están siendo analizadas como muestras problema, en cuanto a la matriz y al estado físico

de preparación y el intervalo de concentración del analito. (Política de selección y validación de métodos de ensayo, Oficina de Acreditación Guatemala, 2005)

**Parámetros de desempeño del método:** Son las propiedades, características o capacidades cuantificables del método que indican su grado de calidad; incluyen: exactitud, efecto de matriz, repetibilidad, reproducibilidad, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, intervalo analítico, sensibilidad, robustez. Todas estas características relacionadas con los resultados obtenibles por el método. (Política de selección y validación de métodos de ensayo, Oficina de Acreditación Guatemala, 2005)

**Precisión:** Grado de concordancia entre los valores de una serie repetida de ensayos, utilizando una muestra homogénea, bajo condiciones establecidas. (Política de selección y validación de métodos de ensayo, Oficina de Acreditación Guatemala, 2005)

**Procedimiento de medición:** Conjunto de operaciones, descritas de forma suficientemente detallada, que se utilizan para la ejecución de mediciones particulares de acuerdo a un método dado. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

Nota 1: Un procedimiento de medición es usualmente descrito en un documento, llamado algunas veces “procedimiento” y que proporciona suficientes detalles para que un operador pueda realizar una medición sin necesitar más información.

**Repetibilidad:** Grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de un mismo mensurando, llevadas a cabo totalmente bajo las mismas condiciones de medición. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

Nota: Las condiciones de repetibilidad incluyen: el mismo procedimiento, analista/observador, ubicación, instrumento y condiciones de medición. Por mediciones sucesivas se entiende aquellas mediciones repetidas dentro de un corto período de tiempo.

**Reproducibilidad:** Grado de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando, realizadas en diferentes condiciones de medición.

Nota: Una declaración válida de reproducibilidad requiere que se especifiquen los cambios en las condiciones del análisis o calibración. Estos cambios pueden incluir: el principio en que se basa la medición, el método, analista/observador e instrumento, material y patrones de referencia, ubicación, condiciones de uso y tiempo. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Robustez:** Capacidad de un procedimiento analítico de no ser afectado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método, provee una indicación de su confiabilidad en condiciones de uso normales. (NMX-CH-152-IMNC-2005)



**Selectividad:** La habilidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en la presencia de otros componentes en la matriz bajo condiciones establecidas de prueba.

**Sensibilidad Analítica (o metrológica):** Es la relación entre la señal obtenida de un sistema de medición y la correspondiente concentración de analito, es decir, la pendiente de la función de calibración y no es sinónimo de límite de detección. Cuando la función de calibración es una recta, la sensibilidad analítica es constante en todo el intervalo de medida. Por el contrario, con funciones de calibración diferentes de la recta, la sensibilidad varía en función de la concentración del analito. El valor absoluto de sensibilidad analítica tiene utilidad para comparar entre sí diferentes procedimientos de medida o métodos basados en la medición de una misma señal física. Cuando se trata de funciones de calibración que no corresponden a una recta, la sensibilidad debe especificarse para una concentración determinada de analito o en forma de función de la concentración de analito. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Validación:** Confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos del método para una utilización o aplicación específica prevista. (NMX-CH-152-IMNC-2005)

**Verificación:** Confirmación mediante la aportación de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos especificados para un método. (NMX-CC-9000-IMNC-2000)

## Capítulo VII.

### 9. Referencias.

#### 9.1. Bibliografía.

- [1] A. BALLESTER; L.F. VERDEJA; J. SÁNCHO. *Metalurgia Extractiva*. Madrid: Síntesis, 2000. Vol.[I]. 268-269.
- [2] A. BALLESTER; L.F. VERDEJA; J. SÁNCHO. *Metalurgia Extractiva*. Madrid: Síntesis, 2000. Vol. [II]. 54-64.
- [3] A.E. Sanchez-Chacon and G.T. Lapidus, *Model for heap leaching of gold ores by cyanidation*. Hydrometallurgy, 1997.1-20.
- [4] ASKELAND, DONALD R. *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. s.l.: Cengage Learning Editores, 2011. 56-60 y 96-99.
- [5] Castellan, G. William. *Physical Chemistry*. 2nd ed. Reading, Mass.: Addison. Wesley Pub. Co, 1987. 649-651.
- [6] CHANG, RAYMOND CHANG. *General Chemistry*. 6th ed. Dubuque, Iowa: McGraw-Hill, 2003. 435-442.
- [7] CHI, G., M.C. FUERSTENAU; J.O. MARSDEN. *Study Of Merrill-Crowe Processing*. Van Zyl. 1988.
- [8] Coudurier, Lucien, Donald W Hopkins, and Igor Wilkomirsky. *Extraction Metallurgy*. 2nd ed. Oxford [Oxfordshire]: Pergamon Press. 1985. 210-233, 367-369.
- [9] C. VELASCO. *Pirometalurgia del Oro*. 1999. Vol [I].
- [10] G. Chi, M.C. Fuerstenau, J.O. Marsden, Study of Merrill-Crowe processing: Int. J. Miner. Process.1997. Vol [I-II]. 171-192.
- [11] Han, Kenneth N and Nathaniel Arbiter. *Gold: Advances in Precious Metal Recovery*. New York, N.Y. [etc.]: Gordon and Breach Science Publishers, 1990.
- [12] I. IMRIS. *Gold and Silver Smelting and Refining Processes*. 2000. Vol [I].
- [13] I. IMRIS. *Slag from Doré Smelting Process*. 2000. Vol [I].
- [14] J.C. YANNOPOULOS. *The Extractive Metallurgy Of Gold*. Boston, MA: Springer US, 1991. 1,141-169, 188.
- [15] J. G. PALACIOS. *Fundamentos de la Fusión a Metales Doré*. s.l. 1999
- [16] J.P. SANCHO MARTÍNEZ. "Metalurgia del oro". 1999. Vol [I].
- [17] MC GUIRE, M.A. *Recovery of Precious Metals from Merrill-Crowe Precipitates by Smelting*. 1995.
- [18] M. GRIMWADE. *A plain's man guide to Alloy Phase Diagrams: Their use in Jewellery Manufacture*. 2000.
- [19] MILESTONE INC. "Basic Digestion Programs With MILESTONE MDR Technology", *MLS-1200 MEGA*", 1995.
- [20] N. H. SANTANDER. *Materiales Refractarios*.1997.

- [21] PERKIN ELMER INC. *Hardware Guide Perkin Elmer. "Optima 4000 series"*. United Kingdom. 2002. Version 3.3, 3.4.
- [22] T. HASEGAWA; H. HARAGUCHI. *Fundamental Properties of Inductively Coupled Plasma*, "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry", A. Montaser and D. W. Golightly, Eds., 2nd Edition, VCH Publishers, New York, 1992.

## 9.2. Mesografía.

- [23] "Abreviaturas Para Unidades De Medida". *mingaonline*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: [http://mingaonline.uach.cl/revistas/cuadric/abreviaturas\\_unidades\\_medida.pdf](http://mingaonline.uach.cl/revistas/cuadric/abreviaturas_unidades_medida.pdf))
- [24] BOAR, P.L; INGRAM, L.K. 1970. "The Comprehensive Analysis of Coal Ash and Silicate Rocks by Atomic-absorption Spectrophotometry by a Fusion Technique". Melbourne, Australia. Vol.95, pp. 124-130. (Disponible en: <http://pubs.rsc.org/doi:10.1039/AN9709500124>)
- [25] "Cómo se Extrae El Oro". YouTube. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=PF6LcFO7D9M>)
- [26] "Conociendo Las Características De Los Nebulizadores ICP-OES - Chromnews". *Chromnews*. N.p., 2015. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <http://www.chromnews.com>)
- [27] "Cristalografía De Rayos X". *Es.wikipedia.org*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa\\_de\\_rayos\\_X](https://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X))
- [28] "DIGESTIÓN CON HORNO MICROONDAS. Servicios Técnicos De Investigación". *Sstti.ua.es*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <http://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/digestion-con-horno-microondas.html>)
- [29] "Espectrometría De Emisión". *Espectrometria.com*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_de\\_emisin](http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_emisin))
- [30] "Espectrometría De Rayos X". *Espectrometria.com*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_de\\_rayos\\_x](http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_rayos_x))
- [31] "Docsetools.Com - Docsetools Resources And Information.". *Docsetools.com*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. [http://docsetools.com/articulos-utiles/article\\_103763.html](http://docsetools.com/articulos-utiles/article_103763.html)
- [32] Eduardo Candela, Monografías. "Optimización En La Fundición De Precipitados De Oro Y Plata - Monografias.Com". *Monografias.com*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <http://www.monografias.com>)

- <http://www.monografias.com/trabajos27/fundicion-precipitados/fundicion-precipitados.shtml>)
- [33] "Geología Del Oro En El Mundo - Origen De Los Yacimientos De Oro En El Mundo". *YouTube*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=NTn8dHT-Yy8>)
- [34] "Guía Para La Validación Y La Verificación De Los Procedimientos De Examen Cuantitativos Empleados Por El Laboratorio Clínico". *NMX-CH-152-IMNC-2005*. N.p., 2008. Web. 29 Sept. 2016.
- [35] "Métodos De Calibración En Análisis Instrumental: Regresión Y Correlación". *Estadística y quimiometría para química analítica*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <http://quibioqui.uv.cl/DOCENCIA/Unidad%201/Capitulo%205-Estadística%20y%20Quimiometria.pdf>)
- [36] "Min\_Bas\_Mrc". *Uned.es*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: [http://www.uned.es/cristamine/mineral/minbas\\_mrc.htm](http://www.uned.es/cristamine/mineral/minbas_mrc.htm))
- [37] perfil, Ver. "Espectroscopía De Emisión Óptica De Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)". *Bonneyresearch.blogspot.mx*. N.p., 2010. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <http://bonneyresearch.blogspot.mx/2010/12/espectroscopia-de-emision-optica-de.html>.) Imagen de antorcha.
- [38] "Play - CUARTEO - REDUCCION DE MUESTRAS.Mp4". *Play.tojsiab.com*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <http://play.tojsiab.com/Uk0xMTRSLTJVeFEz>)
- [39] "Preparación de muestras". *Quimicageneralpapimeunam.org.mx*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: [http://quimicageneralpapimeunam.org.mx/preparacion\\_muestras.htm](http://quimicageneralpapimeunam.org.mx/preparacion_muestras.htm))
- [40] "Técnicas De Muestreo De Minerales". *Procesaminerales.blogspot.mx*. N.p., 2016. Web. 28 Sept. 2016. (Disponible en: <http://procesaminerales.blogspot.mx/2012/05/tecnicas-de-muestreo-de-minerales.html>).
- [41] [http://www.petroservicios.com.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=92&Itemid=516](http://www.petroservicios.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=92&Itemid=516).