

Procedimiento para el análisis de cemento de oro de las plantas cubanas



Procedure for the analysis of gold cement of cuban plants

<https://cu-id.com/2144/v14e10>

✉ Malvis Jarrosay Cando^{1*}, ✉ Tania Alfonso², ✉ Isora M. Árcia Rivero¹, ✉ Miladys Aróstegui¹, ✉ Aida Álvarez Alonso¹

RESUMEN: En la producción de oro uno de los productos intermedios más importantes a controlar son los cementos de oro. En este trabajo se propone un método analítico para la determinación de Au, Ag, Cu, Pb y Zn en muestras de cemento de oro de las plantas que operan en la actualidad en el país y con el mismo se cubren los siguientes rangos de concentración: Au- 20 a 10000 $\mu\text{g/g}$, Ag- 500 a 20000 $\mu\text{g/g}$, Cu- 0,010 a 10 %, Pb- 0,02 a 20 % y Zn- 0,04 a 40 %. Con el método propuesto se garantiza la digestión total de la muestra y además se mantiene la plata en solución, para lo que se emplea una alta concentración de ácido clorhídrico (30 %). La determinación final de los elementos se realiza mediante la Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado, para lo que se empleó el equipo secuencial modelo SPECTRO FLAME MODULA de la firma alemana SPECTRO, con forma de observación radial. Para la evaluación de la precisión se empleó una muestra representativa de este tipo de material que fue debidamente homogenizada y que se emplea como parte del Control de Calidad del Departamento de Caracterización de Materiales (DCM) del CIPIMM, obteniéndose la media, la desviación estándar combinada, la incertidumbre y las diferencias permisibles para cada rango de valores. Los resultados obtenidos han permitido realizar el control de estos materiales en las plantas en operación de forma satisfactoria.

Palabras clave: Cemento de oro, análisis químico.

ABSTRACT: In gold production one of the most important intermediate products to control are gold cements. In this work an analytical method is proposed for the determination of Au, Ag, Cu, Pb and Zn in samples of gold cement of the plants that currently operate in our country and with it the following ranges of concentration are covered: Au- 20 to 20000 $\mu\text{g/g}$, Ag- 200 to 200000 $\mu\text{g/g}$, Cu- 0.01 to 10%, Pb- 0.02 to 20% and Zn- 0.04 to 40%. With the proposed method, the total digestion of the sample is guaranteed and the silver is kept in solution, for which a high concentration of hydrochloric acid (30%) is used. The final determination of the elements is carried out by Optical Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma, for which the sequential model of the SPECTRO FLAME MODULA equipment of the German branch SPECTRO was used, with radial observation form. For the evaluation of the precision a representative sample of this type of material was used, which was duly homogenized and used as part of the Quality Control of the Materials Characterization Department (DCM) of CIPIMM, obtaining the mean, the combined standard deviation, the uncertainty and the permissible differences for each range of values. The results obtained have made it possible to control these materials in the plants in operation in a satisfactory manner.

Keywords: Gold cement, chemical analysis.

INTRODUCCIÓN

El constante desarrollo de las innovaciones en la metalurgia extractiva para la obtención de oro, está dado por los precios que ha alcanzado este precioso metal en los últimos años, y su utilidad en diversas industrias como joyería, electrónica y medicina entre otras, lo que sin duda hace que se busquen día a día nuevos procesos y mejoras a los ya existentes.

El oro en las menas cubanas se encuentra en generalmente en cantidades menores que 10 g/t, asociado a los sulfuros como la pirita y la arsenopirita,

en menas oxidadas y en algunos yacimientos como oro nativo (oro libre).

Para disolver el oro se necesita de una sustancia lixivante como el cianuro de sodio o de potasio y de un agente oxidante como el oxígeno. Se reportan también otros agentes lixiviantes, como el cloruro, el bromuro y el tiosulfato, pero los complejos que se obtienen resultan menos estables.

Todo proceso hidrometalúrgico concluye con la obtención del metal, a partir de las disoluciones que lo contienen las cuales fueron previamente tratadas, dependiendo del proceso al que hayan sido sometidas.

Recibido: 05/10/2022

Aprobado en su forma original: 24/11/2022

¹Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica, Carretera Varona No. 12028, km 1½, Boyeros, La Habana, Cuba. E-mail: isora@cipimm.minem.cu, miladys@cipimm.minem.cu

²Centro de Investigaciones del Petróleo Wahington esq/Churruca, Cerro La Habana, Cuba 10600.

E-mail: tania@ceinpet.minem.cu

*Correo electrónico: malvis@cipimm.minem.cu

Las características mineralógicas de los depósitos minerales en que se encuentra el oro y la forma de su asociación con otros minerales, determinan los requerimientos específicos de los procesos de extracción metalúrgica del mismo. De manera general, el mineral pasa por los procesos de trituración y molienda, lixiviación con cianuro, en algunos casos adsorción en carbon activado y separación del oro mediante electrólisis y en otros casos mediante cementación con zinc y finalizan con la fusión del concentrado para la obtención del doré.

Para disolver el oro se necesita de una sustancia lixivante como el cianuro de sodio o de potasio y de un agente oxidante como el oxígeno. Se reportan también otros agentes lixiviantes, como el cloruro, el bromuro y el tiosulfato, pero los complejos que se obtienen resultan menos estables.

Nuestro país cuenta con plantas para el procesamiento de minerales auríferos y la obtención doré como producto final. Los procesos metalúrgicos de extracción de oro en cada una de estas plantas están en correspondencia con el mineral de partida y de su composición química. En la actualidad hay dos métodos principales de extracción de oro: la cianuración en tanque agitado (ampliamente utilizada en la industria minera) y la cianuración en pila. La elección entre un método u otro depende del tipo de mineral, ya sea de alta o baja ley.

El proceso Merrill Crowe es una de las tecnologías más utilizadas para el tratamiento de menas de oro de baja ley, es una técnica de reducción electroquímica utilizando metales activos, se basa en la serie electromotriz (fem), indica que el oro y la plata son metales más nobles que el zinc por lo tanto serán reducidos desde iones en solución a su estado metálico.

En este proceso la mena extraída de la mina se muele convenientemente, se aglomera y se deposita en lotes (pilas), donde es irrigada con una solución de cianuro de sodio para lixiviar el oro y la plata que contiene esta mena.

El proceso *Merrill Crowe* se inicia con la clarificación de la solución en filtros que usan diatomita como medio filtrante, después la solución es bombeada a las torres de vacío donde se extrae el oxígeno disuelto de la solución y finalmente se adiciona polvo de zinc, para precipitar el oro y otros metales que se encuentran en la solución. El esquema del proceso descrito se muestra en la *figura 1*.

El precipitado es recuperado en filtros tipos prensa, luego es retirado de los mismos y enviado a las estufas para el secado.

En la producción de oro uno de los productos intermedios más importantes a controlar son los cementos de oro.

Por la importancia que supone el control de la composición del producto intermedio de la industria del oro para el adecuado balance de materiales y

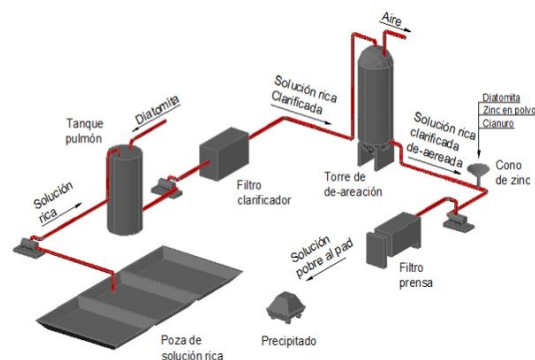


Figura 1. Diagrama de flujo de la planta de proceso Merrill Crowe

ajuste posterior de parámetros tecnológicos se deriva el objetivo de esta investigación, el cual consiste en: desarrollar una metodología analítica para la determinación de Au, Ag, Cu, Pb y Zn en cementos de oro, mediante la técnica de ICP/OES.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó la determinación de la distribución de tamaño de partícula de una muestra de referencia interna de cemento (MCJ) empleando un Analizador por Dispersión de Laser, marca HORIBA, modelo LA 950-V2 con el objetivo de verificar la homogeneidad de la muestra en cuanto a este aspecto, requisito indispensable en el análisis cuantitativo.

Reactivos

- Agua desionizada (conductividad menor a 0.1 (S•cm-1).
- Solución estándar de Au de 1000 mg/L
- Solución estándar de Ag de 1000 mg/L
- Solución estándar de Cu de 1000 mg/L
- Solución estándar de Pb de 1000 mg/L
- Solución estándar de Zn de 1000 mg/L
- Ácido nítrico, (d = 1,40 g/cm³)
- Ácido perclórico, (d = 1,669 g/cm³)
- Ácido clorhídrico (d = 1,18 g/cm³)
- Ácido fluorhídrico (d = g/cm³)
- Ácido clorhídrico (1:1)

La determinación final de los elementos se realiza mediante la Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado, para lo que se empleó el equipo secuencial modelo SPECTRO FLAME MODULA de la firma alemana SPECTRO, con forma de observación radial.

Para la evaluación de la precisión se empleó una Muestra de Control Interna (MCJ), representativa de este tipo de material que fue debidamente homogenizada y que se emplea como parte del Control de Interno de la Calidad de la Dirección de

Caracterización de Materiales (DCM) del CIPIMM, obteniéndose la media, la desviación estándar combinada, la incertidumbre y las diferencias permisibles para cada rango de valores.

Condiciones instrumentales

En general podemos señalar los parámetros instrumentales siguientes como condiciones básicas de compromiso:

- Potencia - 1200 W
- Flujo de Nebulización - 1,2 L/min de argón
- Presión de nebulización - 3,8 bar
- Flujo auxiliar - 1,2 L/min
- Flujo de enfriamiento - 18,8 L/min

Selección de líneas analíticas

En la selección de las líneas analíticas para cada elemento debe tomarse en consideración la matriz de la muestra, la influencia de los parámetros instrumentales en la sensibilidad y las concentraciones esperadas de los elementos.

Las longitudes de onda que se muestran en la tabla II fueron seleccionadas para obtener una relación señal/ruido óptima y que estén libres de interferencias espectrales.

Preparación de la porción de ensayo

Procedimiento propuesto para la determinación analítica

El procedimiento general de digestión consistió en el pesaje de 0.2 g de la muestra y se hidrofloreza, enfriar, añadir agua regia y llevar a la plancha hasta disolución total de la muestra. Trasvasar a frasco volumétrico de 100 ml y enrasar manteniendo un 30 % de ácido clorhídrico en la disolución final. Para el procesamiento de resultados se empleó el programa Microsoft Excel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de la distribución de tamaño de partículas en la Muestra Control Interno de Cemento de Oro (MCJ)

En las distribuciones de tamaño de partícula de la muestra MCJ mediante el Analizador por Dispersión de Láser, se observa que más de 95 % de la fracción de la muestra se encuentra en el rango menor de 0,177 mm (80 mallas). En figura 3 se muestra la distribución de partículas.

En las siguientes gráficas (fig. 3) se muestran las curvas de calibración obtenidas para cada elemento estudiado donde se pueden apreciar los coeficientes

Tabla 1. Concentraciones de los patrones de calibración.

Elemento	Contenidos en µg/ml				
	I	II	III	IV	V
Au	2	1,5	1	0,5	0,1
Ag y Pb	20	15	10	5	1
Cu	10	7,5	5	2,5	0,5
Zn	40	30	20	10	2

Tabla 2. Longitudes de ondas seleccionadas ICP-OES

Elemento	Longitud de onda (nm)
Ag	328.068
Au	195.190
Cu	324.754
Pb	168.220
Zn	213.856

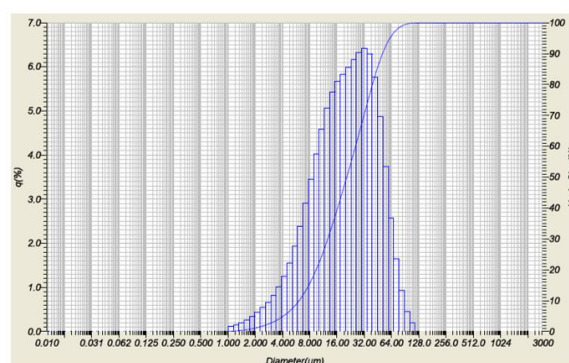


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula

de correlación mayor que 0,999, lo que indica un comportamiento lineal del sistema en el rango de concentraciones estudiado y los parámetros de ajuste lineal.

Composición química

La muestra está compuesta por Au, Ag, Cu, Zn, Pb, además de un alto contenido de sílice. En la tabla 3 se puede apreciar los contenidos de la muestra.

Con el procedimiento propuesto se cubren los siguientes rangos de concentración: Au- 20 a 10000 µg/g, Ag- 500 a 20000 µg/g, Cu- 0,010 a 10 %, Pb- 0,02 a 20 % y Zn- 0,04 a 40 % y se garantiza la digestión total de la muestra, además lograr mantener la plata en solución, para lo que se emplea una alta concentración de ácido clorhídrico (30 %).

Estudio de Homogeneidad

Para realizar el estudio de homogeneidad fueron seleccionados tres químicos los cuales realizaron 15 réplicas del material de referencia interno en condiciones de reproducibilidad intermedia. Se obtuvieron 45 resultados para cada uno de los elementos Au, Ag, Cu, Pb y Zn, y fue aplicado el análisis de varianza de un solo factor.

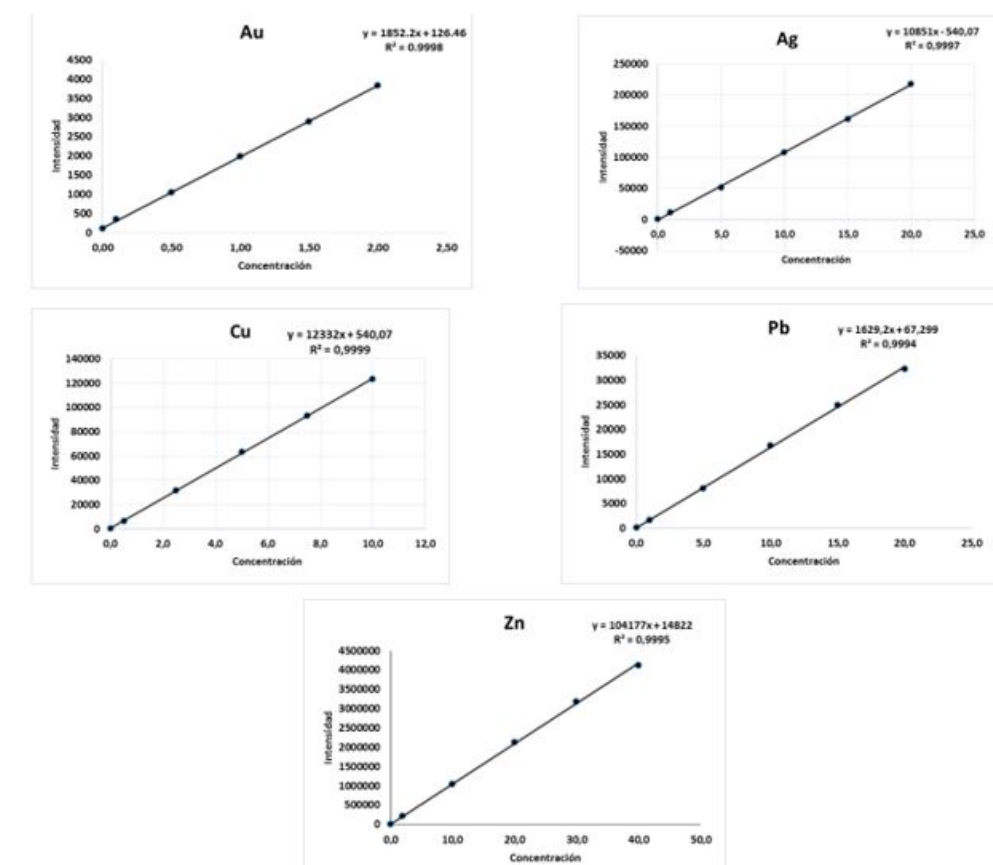


Figura 3. Gráficos de calibración obtenidos

Tabla 3. Composición química de la Muestra Control Interno Cemento de Oro (MCJ).

ELEMENTOS					
Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	SiO ₂ (%)
5634,50	13403,13	2,89	4,64	36,18	26,65

Tabla 4. Análisis de Varianza del estudio de homogeneidad para Oro

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	15	85850	5723.33333	32674.0952		
Columna 2	15	86194	5746.26667	80981.6381		
Columna 3	15	86901	5793.4	42650.5429		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	38284.1333	2	19142.0667	0.36739536	0.694739335	3.219942293
Dentro de los grupos	2188287.87	42	52102.0921			
Total	2226572	44				

De acuerdo a los valores del estadígrafo F calculado y teórico, se infirió que no existían fuentes de variación apreciable. El resultado del estudio se muestra en las tablas 4, 5, 6, 7 y 8.

Los resultados son satisfactorios, ya que en todos los casos el valor calculado de F, para 95 % de confiabilidad, es menor que el valor crítico para F, donde se demuestra que no existen diferencias estadísticamente significativas ni dentro de los grupos, ni entre los grupos, o sea, se obtuvieron 45 valores para cada elemento donde no se encontraron

diferencias asociadas a problemas de homogeneidad de la muestra, ni a diferencias entre el proceder de los químicos.

Los resultados de las determinaciones realizadas se muestran en la tabla 9.

Además se calcularon las incertidumbres expandidas y las diferencias permisibles del método empleando datos históricos del laboratorio. En total fueron analizados 46 pares de datos para cada elemento.

$$U_{exp} = K \cdot S_r$$

$$Dif = 2.8 \cdot S_r$$

Sr es desviación estándar relativa

K=2 factor de cobertura 95% de confianza

Dónde :

Tabla 5. Análisis de Varianza del estudio de homogeneidad para Plata

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	15	98520	13234.6667	394240.952		
Columna 2	15	204770	13651.3333	137155.238		
Columna 3	15	199670	13311.3333	311740.952		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1475444.44	2	737722.222	2.62491895	0.08430014	3.219942293
Dentro de los grupos	11803920	42	281045.714			
Total	13279364.4	44				

Tabla 6. Análisis de Varianza del del estudio de homogeneidad para Cobre

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	15	43.586	2.90573333	0.05756678		
Columna 2	15	46.119	3.0746	0.08419983		
Columna 3	15	43.152	2.8768	0.10880217		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.34238964	2	0.17119482	2.0496746	0.14146351	3.21994229
Dentro de los grupos	3.50796293	42	0.08352293			
Total	3.85035258	44				

Tabla 7. Análisis de Varianza del del estudio de homogeneidad para Plomo

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	15	65.002	4.33346667	0.05962912		
Columna 2	15	66.515	4.43433333	0.21892581		
Columna 3	15	67.939	4.52926667	0.06422407		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.28762031	2	0.14381016	1.25862572	0.29453703	3.219942293
Dentro de los grupos	4.798906	42	0.11425967			
Total	5.08652631	44				

Tabla 8. Análisis de Varianza del estudio de homogeneidad para Zinc

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	15	546.166	36.4110667	0.91793367		
Columna 2	15	548.442	36.5628	1.01423889		
Columna 3	15	549.3005	36.6200333	1.6604648		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.34982863	2	0.17491432	0.14606065	0.8645423	3.219942293
Dentro de los grupos	50.2969231	42	1.19754579			
Total	50.6467517	44				

Tabla 9. Resultados de la evaluación de la precisión del procedimiento propuesto para la muestra MCJ

Parámetro	(g/t) Au	(g/t) Ag	(%) Cu	(%) Pb	(%) Zn
Media	5791	13357	2.98	4.51	36.46
Desvest	237	589	0.255	0.274	1.344
RSD	0.041	0.0441	0.0856	0.061	0.0368

Tabla 10 . Incertidumbres expandidas y diferencias permisibles

	Au(g/t)	Au(g/t)	Au(g/t)	Au(g/t)	Pb (%)	Pb (%)	Cu (%)	Cu(%)	Zn (%)	Zn (%)
Rango	1140-7000	8000-72900	1900-9900	10000-97000	0.02-099	1.0-5.0	0.13-0.99	1.0-6.00	13.56-29.00	29,10-58,00
Media	3869	10370,87	4808	32632	0.64	299	0.58	2.38	22,06	41,26
Sr	81,589	112,9	46,383	148,17	0.025	0.18	0.014	0.108	0,236	0,373
U exp	163,177	225,800	92,766	296,350	0.050	0.36	0,028	0.217	0.472	0.746
Dif- permisibles	228,448	316,12	129,872	414,88	0.070	0.51	0.039	0.304	0,661	1,044

CONCLUSIONES

1. La aplicación del método propuesto para la determinación de Au, Ag, Cu, Pb y Zn en muestras de cemento de oro por Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado ofrece buena precisión.
2. Se estimaron algunos parámetros de desempeño analítico partiendo de datos históricos como parte de la validación de este procedimiento y para el trabajo de rutina del laboratorio de control de calidad.

RECOMENDACIONES

Se recomienda para evaluar la veracidad del método realizando pruebas de añadido-recobrado ante la dificultad de contar con un material de referencia certificado de este tipo de material.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, A., Rodríguez, J. & Lamazares, J.L. 1989. Determinación de impurezas en oro electrolítico obtenido a partir de soluciones ácidas por EAA con llamas. Informe de Investigación, No. 588, La Habana: CIPIMM.
- Álvarez, A., Miranda, S. & Rodríguez, J.E. 2002. Certificación química del producto final de las

- plantas de oro (doré). Memorias Simposio de Metrología 2002, Querétaro: México, pp. 364-368.
- Arias Lafargue Telvia, Fernández Compta, David, Sánchez Rodríguez, Yoleidi & Lasserra Portuondo, Aramis. 2017. "Influencia de la lixiviación en la recuperación de oro en la Mina Oro-Barita de Santiago de Cuba". Tecnología Química, vol.37 (no.3), ISSN: 2224-6185, Available: <http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852017000300008>, [Consulted: January 28, 2022].
- Dixon & Massey. 1965. Introducción al Análisis Estadístico. 2nd ed., Cuba: Ediciones Revolucionarias, 408p.
- General Guideline for Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. 1996. ISO/CD 12235 1& 2.
- IS 6890. 1975 Chemical Analyses of Dental Gold Alloys: Part II. - Determination of nickel and zinc.
- IS 6890.1989. Chemical Analyses of Dental Gold Alloys. Part I. - Determination of gold, silver, palladium and platinum.
- Slikers, K. 1993. The Automatic Atomic Emission Spectroscopy. Brühl Universitäts- druckerei: Germany, ISBN 3980.3333-1-0
- Spectroflame Modula. 1996. Operation Manual, Spectroanalytical Instruments GMNH: Germany.

Conflicto de Intereses: Los autores de este trabajo declaran que no existe conflicto de intereses.

Contribuciones de los autores: **Gestión de Proyecto:** Malvis Jarrosay Candó. **Investigación:** Malvis Jarrosay Candó, Tania Alfonso Del Cristo, Isora M. Árcia Rivero, Miladys Aróstegui, Aida Álvarez Alonso. **Metodología:** Malvis Jarrosay Candó. **Análisis formal:** Malvis Jarrosay Candó. **Redacción - revisión y edición:** Malvis Jarrosay Candó Aida Álvarez Alonso.

Este artículo se encuentra bajo licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional \(CC BY-NC 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)