

Determinación de arsénico por el método del azul de Molibdeno en muestras de aguas provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos

Arsenic Determination by the Molybdenum Blue Method in Water Samples from a Gold Minerals Processing Plant

MSc. Surey Ramírez-González^I, MSc. Yamell Jiménez-Prieto^I, Dr. Guillermo Esperanza-Pérez^I, Lic. Juan Alberto Ribalta-Quesada^{II}, Lic. Rosa Amalia Rodríguez-Rivero^{II}

sureyrg@uclv.edu.cu, yamelljp@uclv.edu.cu, guillermoep@uclv.edu.cu,
rrivero@uclv.cu, juanrq@uclv.edu.cu

^I*Centro de Estudio de Química Aplicada, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Villa Clara, Cuba;* ^{II}*Departamento de Licenciatura en Química, Facultad Química-Farmacia, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Villa Clara, Cuba*

Recibido: 30 de mayo de 2016

Aprobado: 19 de septiembre de 2016

Resumen

El propósito de este trabajo fue evaluar la efectividad del tratamiento para la eliminación de arsénico en residuales líquidos generados por una planta de procesamiento de minerales auríferos de la región central. Se empleó el método del azul de Molibdeno por espectrofotometría ultravioleta visible (UV). Los parámetros de desempeño determinados fueron linealidad, límite de cuantificación, límite de detección y precisión. Todos los parámetros de validación evaluados cumplieron con los requisitos normados, lo que garantiza una mayor confiabilidad en el trabajo analítico del laboratorio. Finalmente, se demostró que a pesar de que el método utilizado es efectivo para la precipitación de los metales no remueve en su totalidad el arsénico presente.

Palabras clave: arsénico, azul de molibdeno, caracterización, residuales, validación.

Abstract

The purpose of this study was to evaluate the effectiveness of treatment for the removal of arsenic in liquid waste generated by a gold minerals treatment plant from the central region. The Molybdenum blue method by spectrophotometric visible ultraviolet (UV) was used. Certain performance parameters were determined such as linearity, quantification limit, detection limit and precision. All evaluated validation parameters met the regulated requirements, ensuring greater reliability in the analytical laboratory work. Finally, it was shown that although the method is effective for metals precipitation does not remove entirely the arsenic.

Keywords: arsenic, molybdenum blue, characterization, waste, validation.

Introducción

El arsénico es un elemento químico natural de la tabla periódica ampliamente distribuido en la corteza terrestre (cerca de 5×10^{-4} % de la corteza terrestre), se encuentra en la tierra y entre los minerales. Aunque no como componente mayoritario, el arsénico también se encuentra en concentraciones variables formando parte de un gran número de minerales, tanto primarios como secundarios. Las mayores concentraciones de arsénico aparecen en sulfuros como pirita, calcopirita, galena y marcasita, donde el arsénico se encuentra sustituyendo al azufre en la estructura [1]. El arsénico puede sustituir a Si (IV), Al (III), Fe (III) y Ti (IV) en muchas estructuras minerales, encontrándose de esta manera en muchos minerales formadores de rocas.

Existen estudios realizados en Cuba donde se muestra la presencia de arsénico en aguas residuales procedentes de la explotación minera tal es el caso de la mina Delita en la Isla de la Juventud donde se determinó la presencia de As, Fe, Cu, Zn, Cd y Pb en las aguas alrededor de la mina en una área de 38 Km² [2].

Por otro lado, Yosbanis Cervantes y colaboradores evaluaron de forma preliminar los niveles traza de arsénico, cobre, plomo y zinc en la bahía de Cayo Moa, situada al noreste de la provincia de Holguín, en este caso la concentración de arsénico varió entre 48 y 153 µg/g. Las mayores concentraciones se encontraron en las desembocaduras de los ríos Moa y Cayo Guam. Los autores refieren que estos resultados pueden indicar la posibilidad de que los residuales vertidos al río Moa por las empresas mineras constituyan la principal causa de la contaminación por este elemento [3].

Otros estudios demuestran la presencia del metal en la bahía de Cienfuegos debido a la contaminación industrial alrededor de la misma y su acumulación en algas [4].

En la zona central del país no se encontraron estudios al respecto pero la mineralización aurífera del yacimiento de interés coincide con rocas serpentiniticas-cloritizadas, donde los minerales metálicos lo constituyen sulfuros diseminados en forma de nidos y vetillas predominando la arsenopirita [5]. Su presencia puede ser fuente de contaminación en el proceso de extracción de oro por arsénico.

Existen varios métodos para su determinación, en este trabajo se utiliza el método espectrofotométrico basado en la formación del complejo arsénico molibdico de color azul, entre el arseniato y el molibdato de amonio en presencia de sulfato de hidracina (reductor). Es un método con mayor sensibilidad y exactitud que el método del

Determinación de arsénico por el método del azul de Molibdeno en muestras de aguas provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos
ditiocarbamato. Además, no requiere de equipamiento costoso y se puede emplear en un amplio rango de concentraciones [6].

Materiales y métodos

Materiales y equipos

Los equipos y cristalería utilizados en las determinaciones están debidamente verificados por la Oficina Territorial de Normalización (OTN) de Villa Clara. Las determinaciones se realizaron en un espectrofotómetro Genesys UV-visible con celdas de 1 cm de camino óptico.

Método del azul de Molibdeno

Para el desarrollo del método se utilizó un volumen de muestra de 50 mL. El ensayo se determinó según el procedimiento descrito en la literatura [7]. Para lo cual se añadieron dos gotas de metil naranja en solución y luego se neutralizó con hidróxido de amonio diluido, hasta color amarillo del indicador. Posteriormente, se añadió, gota a gota, ácido clorhídrico hasta color rojo, 10 mL de ácido clorhídrico diluido y 1 mL de solución de bromato de potasio. Luego, se calentó a temperatura de aproximadamente 50 °C para oxidación del metilo naranja y del arsénico; en caliente se adicionaron 5 mL de molibdato de amonio y se homogeneizó la solución.

Finalmente, se añadieron 2 mL de solución de sulfato de hidracina y se mantuvo durante 10 minutos en baño de agua hirviendo; se dejó enfriar a temperatura ambiente y se enrazó.

Curva de calibración

Para la preparación de la curva de calibración se utilizó una disolución patrón de arsénico a partir de la cual se prepararon patrones en el intervalo de concentración comprendido entre 0,02 y 0,20 mg/L. Se tratan los patrones igual que a la muestra. Se midió la absorbancia a una longitud de onda de 660 nm.

Los parámetros de validación determinados fueron linealidad, límite cuantificación, límite detección y precisión expuesto en la Norma Cubana (NC TS-368:2010. *Guía para la validación de métodos de ensayo químicos para alimentos*).

Resultados y discusión

Análisis de linealidad

Para demostrar que la curva es lineal se determina a partir de los valores experimentales, la ecuación de la recta se calcula el coeficiente de correlación lineal (r), el coeficiente angular (n), la desviación estándar relativa de la pendiente ($S_{b_{rel}}$ (%)), se realiza también una prueba de t - Student para evaluar la sensibilidad del calibrado, la prueba F-Fisher y se realiza el análisis de los residuos. Estos son los criterios de aceptación definidos para evaluar la linealidad del método analítico, para obtener resultados proporcionales a la concentración de arsénico dentro del intervalo seleccionado. En la tabla 1 se muestran los datos obtenidos al realizar la curva de calibración para la determinación de arsénico, en el intervalo de trabajo mencionado anteriormente.

TABLA 1. VALORES EXPERIMENTALES DE ABSORBANCIA OBTENIDOS PARA TRES RÉPLICAS

Ítem	V (mL)	C (mg/L)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3
1	2	0,02	0,016	0,018	0,016
2	5	0,05	0,028	0,026	0,028
3	10	0,10	0,040	0,043	0,043
4	15	0,15	0,053	0,052	0,050
5	20	0,20	0,068	0,068	0,064

Análisis de regresión simple de Absorbancia vs Concentración

Se realizó el análisis de regresión simple como se observa en la figura 1. La ecuación del modelo es: $Abs = 0,2689 \cdot Conc + 0,0129$.

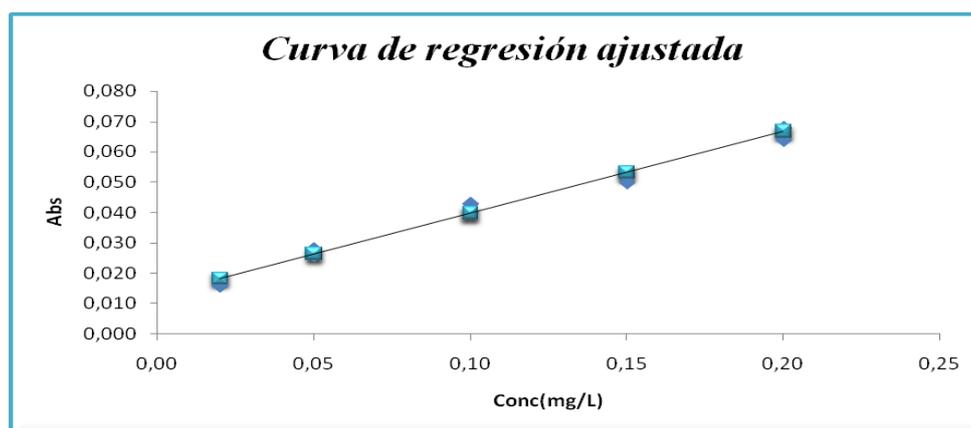


Figura 1. Representación gráfica de la curva de calibración

Hay una correlación altamente significativa entre la absorbancia y la concentración de As, $R^2 = 0,9873$ como se muestra en la tabla 2 [8].

TABLA 2. ESTADÍSTICA DE LA REGRESIÓN

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,993 6
Coefficiente de determinación R^2	0,987 3
R^2 ajustado	0,986 3
Error típico	0,002 1
Observaciones	15

El estadígrafo R^2 indica que el modelo ajustado explica el 99,36 % de la variabilidad en la absorbancia. El coeficiente de correlación igual a $0,993 > 0,99$ demuestra que hay una relación relativamente fuerte entre la absorbancia y la concentración. Además, de acuerdo al valor tan pequeño del intercepto, se puede considerar que la recta pasa por el origen.

Análisis de los residuos

Al graficar el residuo (diferencia de la absorbancia observada y esperada) contra la concentración de arsénico (figura 2) se observa que los residuos se distribuyen homogéneamente. El modelo se ajusta bien a los datos [8].

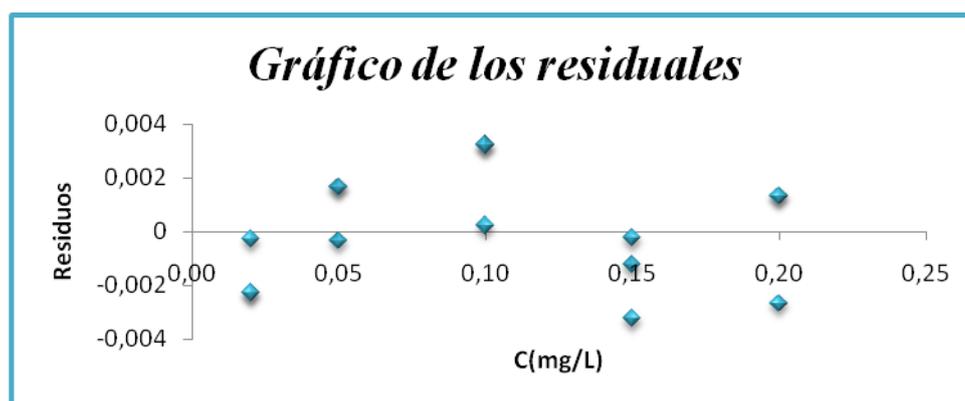


Figura 2. Gráfico de los residuales

Se realiza el análisis de varianza (ANOVA). El valor de la relación F es igual a 423,58. Como el valor de la probabilidad (p) correspondiente a esta prueba es menor que 0,05 existe una diferencia estadísticamente significativa entre la absorbancia media de un nivel de concentración a otro para el 95 % de confianza, lo que indica que esta cambia proporcionalmente en la medida que cambia la concentración, obteniéndose una

relación adecuada entre los patrones de la curva y los datos experimentales de absorbancia. Se calculó el intervalo de confianza para el intercepto, que incluye 0,0 lo que significa que la curva patrón pasa a través de cero. Además, se realizó la prueba de falta de ajuste y de Tiley para corroborar la linealidad y se determinaron los intervalos de confianza del intercepto y la pendiente como sigue a continuación

Hipótesis

H_0 = no existe correlación entre la $c(As)$ y la absorbancia.

H_1 = existe correlación entre la $c(As)$ y la absorbancia.

$t_{exp} = 5,27 > t_{tab} = 1,770\ 9$ para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad. Se rechaza la hipótesis nula; existe una correlación significativa entre la $c(As)$ y la absorbancia [9].

Intervalo de confianza del intercepto [10]

Intercepto: $t_{tab} = 1,770\ 9$, $S_{intercepto} = 0,000\ 071$

Intercepto = $0,005\ 5 \pm 0,000\ 2$ (No incluye el cero)

Intervalo de confianza de la pendiente [10]

Pendiente: $t_{tab} = 1,770\ 9$, $S_{pendiente} = 0,069$

Pendiente = $0,304 \pm 0,219$

Significación estadística de la regresión [11]

H_0 = la correlación entre la $c(As)$ y la absorbancia no es significativa.

H_1 = la correlación entre la $c(As)$ y la absorbancia es significativa.

$F_{exp} = 1\ 011,748 > F_{tab} = 1,025 \cdot 10^{-13}$ para un 95 % de confianza y 1 y 13 grados de libertad. Se rechaza la hipótesis nula; existe una correlación significativa entre la $c(As)$ y la absorbancia.

Significación estadística de la pendiente [11]

H_0 : pendiente = 0

H_1 : pendiente $\neq 0$

$t_{exp} = 9,85 > t_{tab} = 1,771$ para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad. Se rechaza la hipótesis nula; la pendiente es significativamente diferente de 0.

Significación estadística del intercepto [11]

H_0 : intercepto = 0

H_1 : intercepto $\neq 0$

Determinación de arsénico por el método del azul de Molibdeno en muestras de aguas
provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos

$t_{\text{exp}} = 172,94 > t_{\text{tab}} = 1,771$ para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad. Se rechaza la hipótesis nula; el intercepto es significativamente diferente de 0.

Prueba de Tiley [8]

H₀: la correlación entre la c(As) y la absorbancia es lineal.

H₁: la correlación entre la c(As) y la absorbancia no es lineal.

$F_{\text{exp}} = 0,0667 < F_{\text{tab}} = 2,604$ para un 95 % de confianza y 12 y 13 grados de libertad. Se acepta la hipótesis nula; la correlación entre la c(As) y la absorbancia es lineal.

Prueba de falta de ajuste [11]

$C_{\text{exp}} = 0,5626 < C_{\text{tab}} = 0,6838$ para un 95 % de confianza. La serie sospechosa de replicados no constituye un “outlier” dispersivo.

$F_{\text{exp}} = 0,1946 < F_{\text{tab}} = 0,6838$. La varianza de falta de ajuste no será estadísticamente mayor que la de error puro. Esto quiere decir que no existe un error debido a la falta de ajuste del modelo que no pueda ser atribuido al propiamente aleatorio; por lo tanto, el modelo lineal se ajusta perfectamente a los datos experimentales.

Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Para establecer el límite de detección a partir del análisis de 20 muestras blanco se calculó tres veces la desviación típica de la media obtenida de los resultados del blanco y para establecer el límite de cuantificación se calculó 10 veces la desviación típica de la media de las muestras blanco. Los valores de absorbancia de los blancos estuvieron en un rango de 0,001–0,002.

Se realizó un análisis a los valores obtenidos de las muestras blanco, lo que se refleja en la tabla 3.

**TABLA 3. LÍMITE DE DETECCIÓN
Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN**

Valor promedio	0,001 25
Desviación estándar	0,001 33
Límite de detección	0,022 53
Límite de cuantificación	0,0750 8

Precisión: repetibilidad y precisión intermedia

Para determinar el comportamiento de la repetibilidad del método se realizaron cinco réplicas a una muestra de arsénico de concentración 0,10 mg/L, bajo condiciones homogéneas para el análisis y se calculó la media de la concentración, la desviación

estándar y el coeficiente de variación de la repetibilidad (CV_r) de los resultados obtenidos. Para el estudio de la precisión intermedia se realizó el experimento anterior en tres días y por tres analistas diferentes.

A partir de resultados de repetibilidad se aprecia que el valor para el coeficiente de variación (CV) de la repetibilidad es igual a 6,56 % menor que el 22 % para el nivel de concentración estudiado, lo que se corresponde con el criterio de aceptación utilizado para este parámetro [8].

Los cálculos realizados para los coeficientes de variación entre los días y de Horwitz para el análisis de la precisión intermedia confirman que $CV\%_{(Entre\ días)} 1,22\% < 16\%$; por tanto, se considera este criterio como de precisión aceptable para el método.

La comparación de los valores de F obtenidos de ANOVA evidencian que $F_{calculado} 0,34 < 4,25 F_{tabulado}$, criterio que demuestra que los resultados obtenidos en los diferentes días y utilizando analistas diferentes, no difieren entre sí y que el método es preciso.

La comparación del valor de la C de Cochran calculado con el tabulado, muestra que $C_{calculado} 0,123 < C_{tabulado} 0,746$ por lo que la variación del método se considera igual para los tres días y los analistas bajo estudio. Este es un criterio que avala la precisión intermedia del método.

Determinación de la concentración de Arsénico en muestras de la planta de procesamiento de minerales auríferos

En la tabla 4 se muestra los valores obtenidos de Arsénico en mg/L, en los puntos de interés para la empresa en lo que se refiere a este elemento químico. El valor inicial de la concentración de arsénico determinado en la presa de cola (PC), fue de 6,4 mg/L. Es necesario aclarar que en esta laguna se acumulan los residuales líquidos sin tratar provenientes del procesamiento del mineral, por lo que las concentraciones de las sustancias contenidas en el proceso de extracción de oro son muy elevadas en comparación con las otras dos lagunas (LEA y LEB). A estas dos lagunas se bombea el agua residual para ser tratado. La alternativa tecnológica para el tratamiento de las aguas residuales contaminadas con arsénico de dicha entidad propone adicionar una solución de sulfato de hierro (III) en medio ácido para lograr la precipitación del mismo.

TABLA 4. VALORES DE CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO OBTENIDOS

Parámetro	PC	LEA	LEB	PM1	PM2	PM3
C(As)mg/L	6,4	1,5	2,3	0,250	0,4	0,25

Los valores obtenidos se evalúan a partir de la norma cubana obligatoria NC-827, *Agua Potable- Requisitos Sanitarios*, teniendo en cuenta que en la zona donde está ubicada dicha entidad nace el cauce de un río que abastece de agua potable a gran parte de la región central. Se determina la concentración de arsénico en las aguas después de tratadas y en los puntos de control de dicha cuenca (PM1, PM2 y PM3). Como se puede observar en la tabla 4, a pesar de la baja concentración obtenida de estos puntos de control los análisis realizados muestran que estos valores no cumplen con los requisitos de calidad, sobrepasando el valor máximo permisible que es 0,05 mg/L para la concentración de arsénico para este tipo de cuerpo receptor. Si se comparan los resultados obtenidos con otros reportados en la literatura [12, 13] los valores son aceptables teniendo en cuenta que la empresa tiene como política no vertimiento.

Conclusiones

El método de determinación de arsénico empleado cumple con los parámetros estadísticos preliminares calculados, por lo que es efectivo para su uso en las aguas residuales. Además, se comprobó la existencia de concentraciones de arsénico en las aguas residuales de los puntos de muestreo que sobrepasan los límites de las normas cubanas por lo que limita su vertimiento y obliga a su gestión.

Referencias bibliográficas

1. MORENO TOVAR, R., *et al.* “Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero Zimapán, México”. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2012, **28**(3), 203-218, ISSN 0188-4999.
2. TOUJAGUE, R.T., *et al.* “Arsénico y metales pesados en aguas del área Delita, Isla de la Juventud”. *Ciencias de la Tierra y el Espacio*, 2003, 4, 27-33, ISSN 1729-3790.
3. CERVANTES, Y.G., *et al.* “Metales traza en sedimentos de la bahía de Cayo Moa (Cuba): evaluación preliminar de la contaminación”. *Minería y Geología*, 2011, **27**(4) 1-19, ISSN 1993 8012.
4. CASTELLANOS, M.E., *et al.* Concentración de arsénico en macroalgas de la Bahía de Cienfuegos”. *Revista Investigaciones Marinas*, 2005, 26(1), 21-26.

5. LOPEZ, K., *et al.* “Nota técnica mineralogía, geoquímica y algunas medidas de protección ambiental en yacimientos de oro de Cuba”. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 2006, **10**(41), 301-306.
6. GOMES, N.J.A., *et al.* “Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration”. *Talanta*, 1999, **50**(5), 959-966.
7. MILLER, J.N. & MILLER, J.C. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Madrid: Pearson Education S.A. 2002.
8. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Guía para la validación de métodos de ensayos químicos para alimentos*. La Habana: NC TS 368:2010, 2010.
9. HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*. United States of America: McGraw-Hill Higher Education, 2000.
10. JURADO, J.M. *Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica: validación de métodos analíticos* Consultado en línea en abril 2008. Disponible en: <http://personal.us.es/jmjurado/docs/AQAEXCEL.pdf>
11. ELLISON, S.L.R., *et al.* *Practical statistics for the analytical scientist. A bench guide*. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2009.
12. JOCHEN, B., *et al.* “One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries”. *Science of the Total Environment*, 2012, **429**, 2–35.
13. ROMERO, F.M., *et al.* “Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements”. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(5), 716–727.