



Revista Cubana de Química

ISSN: 2224-5421

Universidad de Oriente

González-Rivero, Rosa Amalia; Ribalta-Quesada, Juan  
Alberto; Ramírez-González, Surey; Jiménez-Prieto, Yamell  
Cuantificación de níquel y cobalto en aguas residuales  
de una planta de procesamiento de minerales auríferos  
Revista Cubana de Química, vol. 33, núm. 3, 2021, Septiembre-Diciembre, pp. 345-366  
Universidad de Oriente

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443569388006>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

UDEM [redalyc.org](https://www.redalyc.org)

Sistema de Información Científica Redalyc  
Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso  
abierto

## **Cuantificación de níquel y cobalto en aguas residuales de una planta de procesamiento de minerales auríferos**

### **Quantification of nickel and cobalt in wastewater from a gold mineral processing plant**

Rosa Amalia González-Rivero<sup>1\*</sup> <http://orcid.org/0000-0002-6905-4379>

Juan Alberto Ribalta-Quesada<sup>1</sup> <http://orcid.org/0000-0001-7870-3863>

Surey Ramírez-González<sup>2</sup> <http://orcid.org/0000-0002-5900-5442>

Yamell Jiménez-Prieto<sup>2</sup> <http://orcid.org/0000-0003-3237-2100>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad Química y Farmacia, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Cuba

<sup>2</sup>Centro de Estudios de Química Aplicada, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Cuba

\*Autor para la correspondencia: correo electrónico: [rogrivero@uclv.cu](mailto:rogrivero@uclv.cu)

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se verificaron los métodos de cuantificación de níquel y cobalto por espectrometría de absorción atómica, en aguas residuales de una planta de procesamiento de minerales auríferos. Para ambos métodos se evaluaron la linealidad, la precisión, la veracidad y los límites de detección y cuantificación, comprobándose que son adecuados para las cuantificaciones de estos analitos, según los fines propuestos. Las concentraciones obtenidas de los elementos químicos en las muestras de agua residual analizadas, resultaron superiores a

los límites máximos permisibles establecidos para el vertimiento de dichas aguas en ríos, embalses y zonas hidrogeológicas.

**Palabras clave:** aguas residuales; níquel; cobalto; verificación; espectrometría de absorción atómica.

## **ABSTRACT**

In the present work, the methods for the quantification of nickel and cobalt by atomic absorption spectrometry in wastewater from a gold ore processing plant were verified. Linearity, precision, trueness and detection and quantification limits were evaluated for both methods, proving that they are adequate for the quantifications of these analytes, according to the proposed purposes. The concentrations obtained for the chemical elements in the wastewater samples analyzed were higher than the maximum permissible limits established for the discharge of such water into rivers, reservoirs and hydrogeological zones.

**Keywords:** wastewater; nickel; cobalt; verification; atomic absorption spectrometry.

Recibido: 19/2/2021

Aprobado: 25/5/2021

## **Introducción**

La progresiva contaminación debida a la industria, la agricultura y las aglomeraciones urbanas modifica sustancialmente las propiedades del agua, lo que conlleva a un nivel de exigencia cada vez mayor en los sistemas de control.<sup>(1)</sup>

Una de las actividades industriales más contaminantes es la explotación minera. En particular, la industria del oro vierte al ambiente sustancias tóxicas tales como plomo, mercurio, cadmio, arsénico, níquel y cobalto, muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de las formas de vida.<sup>(2)</sup>

En los últimos tiempos, ha existido un auge en la explotación de este mineral en varias regiones de Cuba, debido a los precios elevados que existen en el mercado internacional.<sup>(3)</sup> Actualmente en varios territorios del país se desarrolla la minería del oro, siendo la región central una de las áreas mineras con mejores perspectivas de explotación. La planta de procesamiento de minerales auríferos (PPMA) existente en esta zona fue concebida para procesar las menas del yacimiento Oro – Descanso, el cual se encuentra muy cercano a la cuenca del río Zaza.

En esta área la mineralización aurífera está compuesta por rocas serpentínicas-cloritizadas. Los minerales metálicos lo constituyen sulfuros diseminados en forma de nidos y vetillas, predominando la arsenopirita. En menor proporción aparecen galena, calcopirita, magnetita, ilmenita, cromita, sulfuros de hierro y níquel, y minoritariamente se encuentra la pirita, esfalerita, pirrotina y algunos telururos. El oro se encuentra principalmente en estado nativo, parte asociado a la arsenopirita y parte asociado a carbonatos y piroxenos. Otra característica fundamental es el elevado contenido de níquel y cobalto que presenta el mineral.<sup>(4)</sup>

Por otra parte, la tecnología empleada para la extracción del oro del mineral es el método de lixiviación con cianuro, seguido por adsorción en carbón activado del cianurocomplejo formado, elución, electrólisis y su posterior fundición. Los residuales líquidos generados, son descargados en lagunas de contención. Teniendo en cuenta la mineralogía del material que se procesa, estas aguas residuales cianuradas presentan una elevada composición de especies metálicas, por lo cual se hace necesario un control riguroso de su composición.<sup>(5)</sup>

El níquel y el cobalto son elementos esenciales en nuestra dieta, pero una elevada concentración puede perjudicar la salud humana. Estos metales pesados, primordialmente aquellos procedentes de áreas contaminadas, no son degradados o destruidos, sino que pueden ser disueltos por agentes físico-químicos y ser lixiviados. De esta manera, forman complejos solubles y son transportados y distribuidos a los ecosistemas hasta incorporarse en la cadena trófica (suelo, agua y plantas). La exposición a estos metales trae consigo una elevada probabilidad de desarrollar daños en los pulmones, náuseas, dificultades en la visión, erupciones cutáneas y dificultades cardíacas.<sup>(6)</sup> La norma cubana NC 93-02: 1985 “Higiene Comunal. Agua Potable” <sup>(7)</sup>, establece que la concentración de níquel y cobalto en aguas residuales tratadas que son vertidas a ríos, embalses o zonas hidrogeológicas, no debe exceder a 0,02 y 1 mg·L<sup>-1</sup> respectivamente.

La cuantificación de níquel y cobalto se puede llevar a cabo mediante diferentes técnicas analíticas. Las más usadas son la espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado, la espectrometría de absorción atómica (EAA) y el método espectrofotométrico de la dimetilglioxima, este último solo se utiliza para la cuantificación de níquel.<sup>(8)</sup>

La EAA constituye la técnica de análisis instrumental más empleada, esta es capaz de detectar y determinar cuantitativamente, con una alta precisión, la mayor parte de los elementos existentes en la naturaleza. Esta técnica analítica está especialmente indicada para cuantificar elementos alcalinos, alcalinotérreos y metales pesados presentes en cualquier tipo de muestra susceptible de ser disuelta.<sup>(9-14)</sup>

La técnica analítica de cuantificación de níquel y cobalto mediante EAA no está verificada para las condiciones de la planta de procesamiento y las características de las aguas residuales. Es por ello que este trabajo tiene como objetivo verificar los métodos de cuantificación de níquel y cobalto por EAA en muestras de aguas residuales de planta de procesamiento de minerales auríferos.

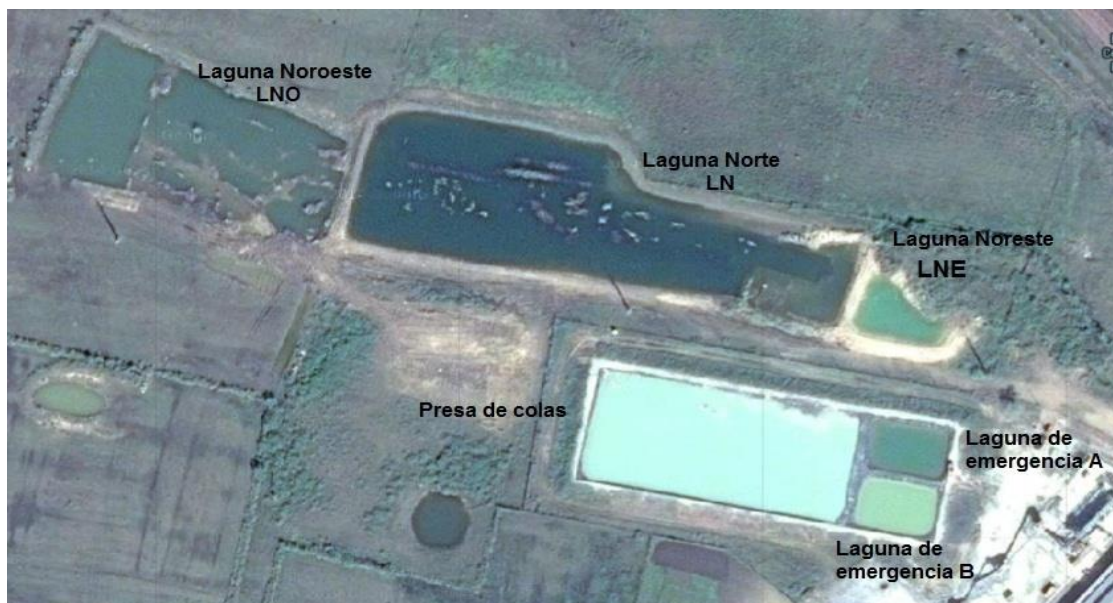
## **Materiales y métodos**

La Unidad Empresarial de Base (UEB) “Producciones Mineras Placetas” perteneciente a la Empresa Geominera del Centro, se encuentra ubicada en el poblado de Placetas, perteneciente a la provincia Villa Clara, Cuba y está ubicada dentro del área de nacimiento de uno de los cursos fluviales más importantes del país, el río Zaza. Esta es una zona con importantes valores patrimoniales y paisajísticos, con un manto freático muy fértil y de calidad, resultando en un recurso agua de alto valor.

Las aguas residuales de esta planta se encuentran almacenadas temporalmente en piscinas de contención, correspondientes a los puntos de muestreo de interés:

- ✓ Presa de colas (PC): Contiene las aguas residuales provenientes del proceso sin tratamiento previo.

- ✓ Laguna de emergencia A (LEA) y laguna de emergencia B (LEB): Lagunas donde se realiza el tratamiento para eliminar cianuro, metales pesados y arsénico (ver figura 1).



**Fig. 1-** Vista satelital de la presa de colas, lagunas de emergencia y lagunas artificiales de la PPMA

Con el propósito de determinar las concentraciones de níquel y cobalto se realizó un muestreo simple en los lugares antes mencionados. La toma de muestras se realizó en varios puntos de una misma laguna y se preparó una muestra compósito. El muestreo se llevó a cabo durante la jornada laboral a dos niveles de profundidad (superficie y fondo), este se realizó de forma manual, con recogidas de 125 mL en cada punto de la laguna, hasta completar un volumen final de 1.5 L. Las muestras se colectaron en envases de plástico de polietileno, el cual fue lavado y enjuagado previamente con el agua que fue colectada. Las muestras fueron transportadas al laboratorio para su posterior análisis.

### **Condiciones experimentales empleadas para la verificación de los métodos y la cuantificación de níquel y cobalto por EAA**

Para la verificación de los métodos y las cuantificaciones de los elementos de interés, se empleó un espectrómetro de absorción atómica PG-990 de la firma PG-Instruments. Se utilizó una llama aire-acetileno con un caudal de  $1,3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  y la altura del quemador de 5,0 mm. La

intensidad de la corriente eléctrica para cada lámpara fue 4 mA. Las longitudes de onda empleadas para registrar las absorbancias fueron 232 nm en la cuantificación de níquel y 240,7 nm en la cuantificación de cobalto.

### **Procedimiento para la preparación de las curvas de calibración**

Durante la verificación del método para la cuantificación de níquel y cobalto por EAA, se realizaron 5 réplicas en un intervalo de concentraciones de 0,1 a 1,0 mg·L<sup>-1</sup>. La preparación de las curvas de calibración se realizó partiendo de soluciones estándar de Co(II), preparada a partir de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, y de Ni (II), preparada a partir de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O de concentraciones 1000 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente, a partir de las cuales se prepararon soluciones de 10 mg·L<sup>-1</sup>. Para la obtención de las curvas de calibración se transfirieron a 5 matraces de 50 mL, volúmenes de 0,5; 1; 2; 4 y 5 mL de las soluciones estándar de níquel y cobalto de concentración 10 mg·L<sup>-1</sup>, los cuales se corresponden a concentraciones de 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 y 1 mg·L<sup>-1</sup> respectivamente. Se llevaron al aforo con agua desionizada y se homogenizaron. Se registraron las absorbancias a las longitudes de onda correspondientes a cada elemento.

### **Verificación de los procedimientos analíticos para la cuantificación de níquel y cobalto por EAA**

La verificación de los procedimientos desarrollados consistió en el análisis de regresión, la determinación de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC), la precisión y la veracidad. Durante los ensayos para determinar cada parámetro se comprobó la presencia o no de errores burdos mediante la prueba de Grubbs.<sup>(15)</sup> Para la evaluación de la linealidad se empleó la prueba de Falta de Ajuste (LOF, por sus siglas en inglés).<sup>(16)</sup>

Las hipótesis consideradas para cada prueba estadística fueron:

*Prueba de hipótesis para el análisis de los errores burdos:*

H<sub>0</sub>:  $G_{exp} < G_{crítica}$ , no existen errores burdos

H<sub>1</sub>:  $G_{exp} \geq G_{crítica}$ , existen errores burdos

Los valores máximos y mínimos del estadígrafo G de Grubbs se determinan haciendo uso de las ecuaciones 1 y 2.

$$G_{\min} = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{S} \quad (1) \qquad G_{\max} = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{S} \quad (2)$$

donde

$x_{\min}$  es el valor mínimo,

$x_{\max}$  es el valor máximo,

$\bar{x}$  es la media y  $S$  es la desviación estándar de las absorbancias.

Si  $G_{\exp} < G_{\text{crítica}}$ , se acepta la hipótesis nula y se concluye que no existen errores burdos, siendo  $G$  el valor del estadígrafo  $G$  de Grubbs para un 95 % de confianza.

*Prueba de hipótesis para el análisis de la correlación:*

$H_0$ : no existe correlación entre la concentración y la absorbancia.

$H_1$ : existe correlación entre la concentración y la absorbancia.

El estadígrafo  $t$  de Student se determina según ecuación 3.

$$t = \frac{R \times \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} \quad (3)$$

donde

$R$  es el coeficiente de correlación

$n$  es el número de observaciones en la muestra.

Si  $t_{\exp} > t_{\text{crítica}}$ , para un 95 % de confianza se rechaza la hipótesis nula y por tanto existe correlación entre la concentración y la absorbancia, siendo  $t$  el valor del estadígrafo  $t$  de Student.

*Prueba de hipótesis para la significación estadística de la pendiente:*

$H_0$ : pendiente=0

$H_1$ : pendiente $\neq$ 0

El estadígrafo t de Student se determina a partir de la ecuación 4.<sup>(17)</sup>

$$t = \frac{|a|}{S_a} \quad (4)$$

donde

$a$  es la pendiente y  $S_a$  es la desviación estándar de la pendiente.

Si  $t_{exp} > t_{crítica}$  para un 95 % de confianza y  $n-2$  grados de libertad se rechaza la hipótesis nula y se considera que la pendiente es significativamente diferente de cero.

El intervalo de confianza de la pendiente de cada curva de calibración se calcula mediante la siguiente expresión matemática  $a \pm t_{(n-2)} S_a$ , siendo  $t$  el valor del estadígrafo t de Student de dos colas y para un 95 % de confianza.

*Prueba de hipótesis para la significación estadística del intercepto:*

$H_0$ : intercepto=0

$H_1$ : intercepto $\neq$ 0

El estadígrafo t de Student se determina utilizando la ecuación 5.<sup>(17)</sup>

$$t = \frac{|b|}{S_b} \quad (5)$$

donde

$b$  es el intercepto y

$S_b$  es la desviación estándar del intercepto.

Si  $t_{exp} > t_{crítica}$  para un 95 % de confianza y  $n-2$  grados de libertad se rechaza la hipótesis nula y como criterio se establece que el intercepto es significativamente diferente de cero.

El intervalo de confianza del intercepto de cada curva de calibración se calcula mediante la siguiente expresión matemática  $b \pm t_{(n-2)} S_b$ , siendo  $t$  el valor del estadígrafo t de Student de dos colas y para un 95 % de confianza.

*Prueba de hipótesis para la linealidad:*

$H_0$ : La correlación entre  $x$  e  $y$  es lineal

$H_1$ : La correlación entre  $x$  e  $y$  no es lineal

La ecuación 6 muestra la fórmula general para determinar el estadígrafo  $F$  de Fisher.<sup>(18)</sup>

$$F = \frac{SSE(R) - SSE(F)}{df_R - df_F} \div \frac{SSE(F)}{df_F} \quad (6)$$

donde

$SSE(R)$  es la suma de cuadrados del error del modelo reducido,

$SSE(F)$  es la suma de cuadrados del error del modelo completo,

$df_R$  son los grados de libertad del modelo reducido y

$df_F$  los grados de libertad del modelo completo.

Dado que la suma de cuadrados del error del modelo completo se corresponde a la suma de cuadrados del error puro, denotado por  $SSPE$ , se obtiene la ecuación 7.

$$F = \frac{SSE_R - SSPE}{(n - 2) - (n - c)} \div \frac{SSPE}{n - c} \quad (7)$$

donde

$n$  es el número de observaciones y  $c$  es el número de niveles.

La diferencia entre las dos sumas de cuadrados del error (ecuación 8) se denomina suma de cuadrados de la falta de ajuste y se denota por  $SSLF$ .

$$SSLF = SSE_R - SSPE \quad (8)$$

Por lo que la prueba estadística se expresa mediante las ecuaciones 9 y 10.

$$F = \frac{SSLF}{c - 2} \div \frac{SSPE}{n - c} \quad (9)$$

$$F = \frac{MSLF}{MSPE} \quad (10)$$

donde

*MSLF* es el cuadrado medio de la falta de ajuste y

*MSPE* el cuadrado medio del error puro.

Si  $F_{exp} < F_{crítica}$ , se acepta la hipótesis nula y se concluye que para  $c-2$  y  $n-c$  grados de libertad la correlación entre  $x$  e  $y$  es lineal, siendo  $F$  el valor del estadígrafo  $F$  de Fisher.

La determinación de los límites de detección y cuantificación se llevó a cabo analizando 20 muestras blanco. Para ambos analitos se utilizó agua desionizada como blanco. Los límites de detección y cuantificación se determinan a través de la ecuación 11.<sup>(19)</sup>

$$\frac{LD}{LC} = \frac{F \times S}{b} \quad (11)$$

donde

$F$  es el factor 3 y 10 para  $LD$  y  $LC$  respectivamente,

$S$  es la desviación estándar de la concentración media de los blancos de muestra y

$b$  el intercepto de la línea de regresión.

El análisis de la precisión tiene en cuenta los parámetros estadísticos repetibilidad y reproducibilidad interna, descritos en la norma cubana NC TS 368:2010.<sup>(19)</sup> Este análisis se efectuó sobre la base de 10 réplicas realizadas en tres niveles de concentración: 0,1 (bajo); 0,4 (medio) y 1,0 (alto)  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . La repetibilidad se evaluó en un mismo día, empleando el mismo

equipo y el mismo analista en todos los casos. El estudio de la reproducibilidad interna se realizó en dos días diferentes y con diferentes analistas.

Como criterio de evaluación se empleó el coeficiente de variación (CV), expresado en %. Si los coeficientes de variación experimentales de repetibilidad y reproducibilidad interna obtenidos, son menores que los coeficientes de variación críticos, se afirma que las cuantificaciones son repetibles y reproducibles. El coeficiente de variación crítico para el nivel bajo de concentración se determinó mediante la ecuación 12, mientras que los coeficientes de variación críticos para los niveles de concentración medio y alto se determinaron haciendo uso de la ecuación 13.<sup>(20)</sup>

$$\% CV_{\text{crítico}} = \frac{0,22 \times c}{c} \times 100 \quad (12)$$

$$\% CV_{\text{crítico}} = \frac{0,02 \times c^{0,8495}}{c} \times 100 \quad (13)$$

donde

c es la fracción de masa expresada en g·g<sup>-1</sup> como potencia de 10.

La veracidad del método se realizó mediante el ensayo de recobrado aparente (R<sub>a</sub>) según lo establecido en la NC TS 368:2010 /19/. Se prepararon soluciones patrones de níquel y cobalto de concentraciones de 100 y 25 mg·L<sup>-1</sup> respectivamente. Se tomaron volúmenes correspondientes a valores de concentración bajos (0,1 mg·L<sup>-1</sup>) y medios (0,4 mg·L<sup>-1</sup>) de cada solución y se les adicionaron 0,1 y 0,2 mL respectivamente de los patrones anteriores. Como paso final se llevaron al aforo en matraces de 50 mL con agua desionizada.

El recobrado aparente se determina mediante la ecuación 14.

$$R_a = \frac{Q_{\text{hallada}} - Q_{\text{muestra original}}}{Q_{\text{añadida}}} \quad (14)$$

donde

$Q_{hallada}$  es la cantidad de analito medido (es decir la cantidad original de analito más la cantidad adicionada)

$Q_{muestra\ original}$  es la cantidad de analito medido en la muestra original y  $Q_{añadida}$  es la cantidad adicionada de analito.

*Prueba de hipótesis para el ensayo de recobrado aparente:*

$H_0: R_a = 100 \%$

$H_1: R_a \neq 100 \%$

El estadígrafo t de Student se determina utilizando la ecuación 15.

$$t = \frac{|100 - \bar{R}| \sqrt{n}}{CV} \quad (15)$$

donde

$\bar{R}$  es el por ciento de recobrado medio,  $n$  es el número de determinaciones y  $CV$  es el coeficiente de variación de las determinaciones de los por cientos de recobrado.

Si el valor de  $t_{exp} \leq t_{crítica}$  significa que para un 95 % de confianza no existen diferencias significativas entre la recuperación media experimental y el 100 %, siendo t el valor del estadígrafo t de Student de 2 colas.

## **Cuantificación de níquel y cobalto en muestras de aguas residuales de la Planta de Procesamiento de Minerales Auríferos**

En la cuantificación de los analitos en las aguas residuales, no se realizó tratamiento previo a las muestras, debido fundamentalmente a la presencia de especies cianuradas. En este tipo de muestras se hace necesario mantener el pH básico para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN), un compuesto sumamente tóxico.

Con el propósito de comparar las concentraciones de níquel y cobalto obtenidas en las muestras de aguas residuales con los límites máximos permitidos en las regulaciones nacionales, se tomó en consideración la norma cubana NC 27 2012: “Vertimiento de aguas

residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado – Especificaciones” <sup>(21)</sup>, en la cual, aunque no se precisan los límites máximos permisibles (LMP) para níquel y cobalto, se plantea que ningún vertimiento de aguas residuales efectuado en cuerpos receptores como ríos, embalses y zonas hidrogeológicas, tal y como es el caso, podrá elevar los tenores de compuestos inorgánicos tóxicos a valores superiores a los establecidos en la NC 93-02: 1985 “Higiene Comunal. Agua Potable. Requisitos sanitarios y muestreo”.<sup>(7)</sup>

## Análisis y discusión de los resultados

### Resultados de la verificación de los procedimientos analíticos

En las figuras 2 y 3 se muestran las curvas de calibración obtenidas.

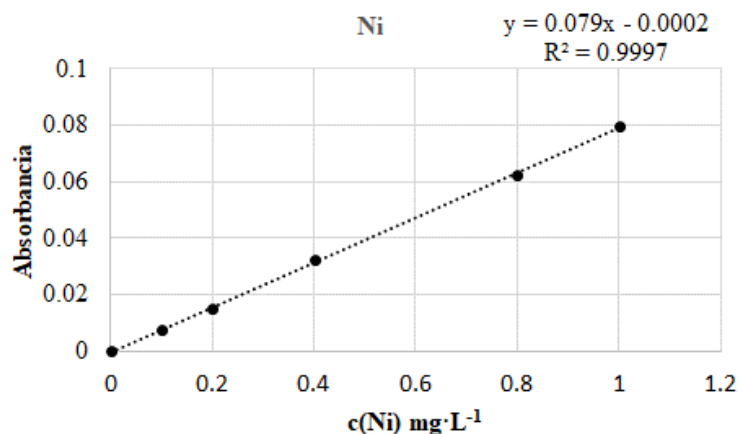


Fig. 2- Curva de calibración del Ni

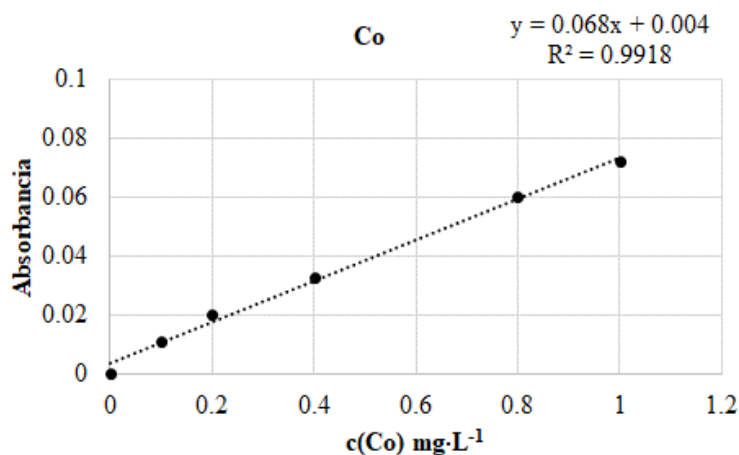


Fig. 3- Curva de calibración del Co

Los resultados obtenidos en la comprobación de la linealidad se observan en la tabla 1.

**Tabla 1-** Resultados obtenidos durante la comprobación de la linealidad para la verificación de la cuantificación de níquel y cobalto

| Parámetros   |    | Calculado                       |    | Calculado                       | Criterio   |
|--|----|---------------------------------|----|---------------------------------|--|
| Coeficiente de correlación                                   |    | 0,999                           |    | 0,991                           | $r > 0,99$                                       |
| Intercepto   |    | $0,000\ 2 \pm 0,005$            |    | $0,004 \pm 0,002$               | Incluye el cero                                  |
| Pendiente  |    | $0,079 \pm 0,002$               |    | $0,068 \pm 0,001$               | No incluye el cero                               |
| Significación del intercepto y de la pendiente (t – student) | Ni | $t_a = 93,849$<br>$t_b = 0,872$ | Co | $t_a = 27,654$<br>$t_b = 5,296$ | $t_{exp} > t(0,05;23)$<br>$t_{crítica} = 1,714$  |
| Prueba LOF   |    | 1,221                           |    | 0,401                           | $F_{exp} < F_{crítica}$<br>$F_{crítica} = 3,098$ |

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en la tabla 1 se observa que existe una correlación significativa entre la absorbancia y la concentración, por lo cual se cumple la Ley de Bouguer-Lambert Beer.<sup>(18, 22)</sup>

La prueba de proporcionalidad que se realiza en la verificación de la cuantificación de cobalto, para 23 grados de libertad no incluye el cero en el origen de coordenadas. Lo contrario sucede en la cuantificación de níquel, donde la prueba muestra que sí incluye el cero en el origen de coordenadas.

Generalmente es una práctica segura usar el modelo de regresión de intercepción. Si la línea de regresión no pasa por el origen, el uso del modelo de regresión de intercepción evitaría dificultades resultantes de forzar la línea de regresión a través del origen, cuando esto no es apropiado. Sin embargo, si la línea de regresión pasa por el origen, el valor del intercepto con el modelo de intercepción difiere de cero sólo por un pequeño error de muestreo.

En la verificación de la cuantificación de cobalto, el análisis de la  $t$  de student revela que los valores obtenidos para la pendiente y el intercepto, al ser  $t_{exp}$  mayor que  $t_{crítica}$ , permiten rechazar la hipótesis nula, con lo cual, para un 95 % de confianza y 23 grados de libertad ambos parámetros serán significativamente diferentes de cero.

En la cuantificación de níquel, el valor obtenido para la pendiente de  $t_{exp}$  es mayor que  $t_{crítica}$ , lo que permite rechazar la hipótesis nula, y, por tanto, la pendiente se considera diferente de cero. Lo contrario ocurre con el valor de  $t_{exp}$  obtenido para el intercepto, el cual es menor que  $t_{crítica}$  para un 95 % de confianza y 23 grados de libertad. A pesar de ello, varios autores <sup>(18)</sup> sugieren considerar el intercepto, aun cuando estadísticamente este es igual a cero.

La prueba de falta de ajuste evidencia que el método se ajusta al modelo lineal seleccionado para ambos elementos, siendo los valores de  $F_{exp}$  menores que  $F_{crítica}$ .

Por todo lo anterior se puede afirmar que los resultados experimentales obtenidos durante la verificación de los métodos de cuantificación de níquel y cobalto por espectrometría de absorción atómica se ajustan a una línea recta.

Los límites de detección y de cuantificación determinados se registran en la tabla 2.

**Tabla 2-** Valores de los LD y LC para el método en estudio

| Parámetro | c(Ni)mg·L <sup>-1</sup> | c(Co) mg·L <sup>-1</sup> |
|-----------|-------------------------|--------------------------|
| LD        | 0,03                    | 0,02                     |
| LC        | 0,09                    | 0,07                     |

Como se muestra en la tabla 2, los valores de los límites de detección y cuantificación en las verificaciones de los métodos de cuantificación de ambos metales están por debajo del valor mínimo de la curva de calibración y del valor máximo permisible por la norma cubana NC 93-02: 1985.<sup>(7)</sup>

En las tablas 3 y 4 se evidencia los resultados de la precisión al determinar los contenidos de níquel y cobalto.

**Tabla 3-** Parámetros estadísticos para el análisis de la precisión durante la verificación del método de cuantificación de níquel por EAA

|             | c(Ni) mg·L <sup>-1</sup><br>promedio | CV <sub>crítico</sub> | CV <sub>experimental</sub> |                  |       |
|-------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------|-------|
|             |                                      |                       | Repetibilidad              | Reproducibilidad |       |
|             |                                      |                       |                            | Analistas        | Días  |
| Nivel bajo  | 0,0930                               | 22,00                 | 13,06                      | 16,08            | 10,66 |
| Nivel medio | 0,4050                               | 12,12                 | 4,42                       | 4,54             | 6,96  |
| Nivel alto  | 1,0063                               | 10,56                 | 1,18                       | 1,36             | 2,64  |

**Tabla 4-** Parámetros estadísticos para el análisis de la precisión durante la verificación del método de cuantificación de cobalto por EAA

|             | c(Co) mg·L <sup>-1</sup><br>promedio | CV <sub>crítico</sub> | CV <sub>experimental</sub> |                  |       |
|-------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------|-------|
|             |                                      |                       | Repetibilidad              | Reproducibilidad |       |
|             |                                      |                       |                            | Analistas        | Días  |
| Nivel bajo  | 0,100 7                              | 22,00                 | 2,87                       | 6,07             | 10,33 |
| Nivel medio | 0,391 8                              | 12,12                 | 5,47                       | 5,39             | 5,57  |
| Nivel alto  | 0,996 8                              | 10,56                 | 6,54                       | 6,84             | 6,64  |

A través del análisis de la precisión expuesto en las tablas 3 y 4, se muestra que los coeficientes de variación experimentales de repetibilidad y reproducibilidad interna para ambos analitos, son menores que los coeficientes de variación críticos (expresados ambos en porcentaje), por lo cual se puede afirmar que las cuantificaciones son repetibles y reproducibles bajo las condiciones de los ensayos realizados.

La veracidad de los métodos se determina empleando un patrón interno con un contenido conocido de cada analito. Se realiza el ensayo de recuperación en el rango de trabajo que contiene valores de concentración bajos y medios. Se utiliza el estadígrafo t de student para comprobar si el porcentaje de recuperación establecido es significativamente diferente del 100 %.<sup>(23)</sup> Los resultados obtenidos se reportan con más detalle en la tabla 5.

**Tabla 5-** Análisis de la veracidad

| <b>c(Ni) mg·L<sup>-1</sup></b> | Nivel bajo | Nivel medio | <b>c(Co)<br/>mg·L<sup>-1</sup></b> | Nivel bajo | Nivel medio |
|--------------------------------|------------|-------------|------------------------------------|------------|-------------|
|                                | 0,1        | 0,4         |                                    | 0,1        | 0,4         |
| <b>t<sub>exp</sub></b>         | 1,472      | 1,568       | <b>t<sub>exp</sub></b>             | 1,630      | 0,562       |
| <b>t<sub>crítica</sub></b>     | 2,571      | 2,571       | <b>t<sub>crítica</sub></b>         | 2,571      | 2,571       |

Los valores obtenidos experimentalmente del estadígrafo t de student son menores al valor crítico para un 95 % de confianza, por lo que se acepta la hipótesis nula y según los datos obtenidos en las verificaciones de las cuantificaciones de ambos analitos se comprobó que, a los dos niveles de concentración, el porcentaje de recobrado aparente no difiere significativamente del 100 %.

El análisis de los parámetros para la cuantificación de níquel y cobalto por espectrometría de absorción atómica, permite afirmar que los métodos son adecuados para el fin propuesto.

### **Cuantificación de níquel y cobalto en muestras de aguas residuales de la Planta de Procesamiento de Minerales Auríferos**

En la tabla 6 se muestran las concentraciones de níquel y cobalto con los intervalos de confianza de dichos resultados para tres réplicas en cada caso. Estos valores corresponden a los puntos de muestreo de interés.

**Tabla 6-** Concentración de Ni y Co en muestras de aguas residuales de la PPMA

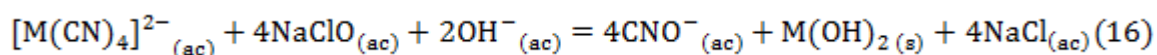
| <b>Puntos de muestreo</b> | <b>c(Ni) mg·L<sup>-1</sup></b> | <b>c(Co) mg·L<sup>-1</sup></b> |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| PC                        | 101,66 ± 0,06                  | 3,9 ± 0,1                      |
| LEA                       | 79,9 ± 0,1                     | 3,3 ± 0,1                      |
| LEB                       | 10,01 ± 0,03                   | 1,9 ± 0,1                      |
| LMP                       | < 0,02                         | < 1                            |

donde

LMP es el límite máximo permisible según la norma cubana NC 93-02:1985.<sup>(7)</sup>

Como se evidencia en la tabla 6 los contenidos mayores de las sustancias analizadas corresponden a la Presa de Colas, en la cual se vierten los residuales líquidos provenientes de la planta sin tratamiento previo. Se observa, además, que en las Lagunas de Emergencia A y B las concentraciones de estos analitos disminuyen progresivamente.

En las aguas residuales generadas en el proceso de extracción del oro, el níquel y el cobalto están presentes principalmente como cianurocomplejos, formando el tetracianurocobaltato (II)  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$  y el tetracianuroniquelato (II)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Estas entidades de coordinación son muy estables termodinámicamente, siendo sus constantes de estabilidad  $1 \cdot 10^{35}$  y  $2 \cdot 10^{31}$  respectivamente. Al someter las aguas residuales al proceso de cloración alcalina, el hipoclorito de sodio presente en la “lejía de cloro” provoca la destrucción de las entidades de coordinación, consecuentemente el Ni(II) y el Co(II) precipitan en forma de hidróxidos poco solubles, proceso que es favorecido por las condiciones alcalinas de las aguas residuales y por el aporte adicional de iones  $\text{OH}^-$  por la “lejía de cloro”. La ecuación 16 describe este comportamiento:



donde:

M: es Ni o Co

A pesar de ello, las concentraciones de níquel y cobalto en las aguas residuales luego de los tratamientos químicos realizados son mayores que los valores máximos permisibles en la norma NC 93-02:1985 “Higiene Comunal. Agua Potable. Requisitos sanitarios y muestreo”.<sup>(7)</sup>

Los residuales líquidos provenientes del proceso de lixiviación con cianuro de sodio deben recibir un tratamiento efectivo, donde se logre que las concentraciones de estas especies químicas resulten menores a los valores máximos permisibles referidos en la norma.<sup>(7)</sup> Se podría valorar el empleo de métodos alternativos para el tratamiento de estos residuales que, junto a la cloración alcalina, puedan transformar los contaminantes, reducir su peligrosidad, así como mejorar la eficiencia de la sedimentación. Para ello se pueden emplear métodos

naturales o químico-físicos. La aplicación de un método natural de depuración, como lo son los humedales subsuperficiales, constituye una alternativa para la remoción de contaminantes. Este tipo de tratamiento tiene la ventaja que aprovecha lo que de forma espontánea sucede en la naturaleza y requieren de un bajo costo de inversión y mantenimiento. Por otro lado, emplear métodos químicos como la oxidación avanzada con ozono, puede lograr una alta eficiencia en la remoción de metales pesados y todos los tipos de especies cianuradas, además de la posible reutilización de las aguas tratadas.<sup>(24)</sup>

## **Conclusiones**

A partir de la evaluación de los criterios analíticos y estadísticos establecidos se puede afirmar que los métodos de determinación de níquel y cobalto por espectrometría de absorción atómica son adecuados para la cuantificación de estos analitos en muestras de aguas residuales de planta de procesamiento de minerales auríferos. Las concentraciones obtenidas en los puntos de muestreo reflejaron valores elevados, sobrepasando los límites máximos permisibles establecidos en la NC 93-02:1985, lo cual impide el vertimiento de dichas aguas en ríos, embalses y zonas hidrogeológicas.

## Referencias bibliográficas

1. FERNÁNDEZ CIRELLI, A. “El agua: un recurso esencial”. *Revista Química Viva*. 2012, **11** (3), 147-170. ISSN: 1666-7948.
2. ÁLVAREZ GARCÍA, R. *Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Departamento de explotación y prospección de minas, 2005. Disponible en: [https://www.todostuslibros.com/libros/aplicacion-de-sistemas-pasivos-para-el-tratamiento-de-soluciones-residuales-de-procesos-de-cianuracion-en-mineria-de-oro\\_978-84-8317-542-2](https://www.todostuslibros.com/libros/aplicacion-de-sistemas-pasivos-para-el-tratamiento-de-soluciones-residuales-de-procesos-de-cianuracion-en-mineria-de-oro_978-84-8317-542-2). Fecha de revisión: 12 febrero del 2019.
3. DÍAZ MARTÍNEZ, R. “La pequeña minería del oro en Cuba: historia, metalogenia y perspectiva”. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 2010, **62** (1), 187-198. ISSN: 1405-3322.
4. LOPEZ KRAMER, J. “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. ISSN: 1316-4821.
5. RAMÍREZ GONZÁLEZ, S., *et al.* “Determinación de arsénico por el método del azul de Molibdeno en muestras de aguas provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos”. *Revista Cubana de Química* 2017, **29** (1), 3-12. ISSN: 2224-5421.
6. LONDOÑO FRANCO, L.F., LONDOÑO MUÑOZ, P.T., y MUÑOZ GARCÍA, F.G. “Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal”. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2016, **14** (2), 145-153. ISSN: 1692-3561
7. MINISTERIO DE SALUD PÚBLICA. Agua potable. Requisitos sanitarios y muestreo, NC 93-02. República de Cuba: Ministerio de Salud Pública, 1985
8. WAPNIR, R.A. *Determinación colorimétrica directa de níquel con dimetilglioxima*. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 1954. Disponible en: [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0801\\_Wapnir.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0801_Wapnir.pdf). Fecha de revisión: 12 marzo del 2019.
9. INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, M.Y.E.A. Determinación de metales pesados totales con digestión ácida y solubles lectura directa por espectrofotometría de

absorción atómica Código:TP0096 República de Colombia Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2004.

10. KRYAZHOV, A., *et al.* “Determination of Au, Pb, Ni and Co in mineral raw materials by atomic absorption spectroscopy with graphite furnace. . *Procedia Chemistry*.2014, **10**, 437 – 440 ISSN: 1876-6196.
11. NAEEMULLAH, G.K.T., *et al.* “Simultaneous determination of silver and other heavy metals in aquatic environment receiving wastewater from industrial area, applying an enrichment method”. *Arabian Journal of Chemistry*.2016, **9**, (1), 105-113. ISSN: 1878-5352.
12. SARACOGLU, S., *et al.* “Determination of Copper, Iron, Lead, Cadmium, Cobalt and Nickel by Atomic Absorption Spectrometry in Baking Powder and Baking Soda Samples after Preconcentration and Separation”. *Journal of Food and Drug Analysis*.2002, **10** (3), 188-194. ISSN: 10219498.
13. XU, H., *et al.* “Simultaneous preconcentration of cobalt, nickel and copper in water samples by cloud point extraction method and their determination by flame atomic absorption spectrometry”. *Procedia Environmental Sciences*.2013, **18**, 258 – 263 ISSN: 1878-0296.
14. ZARE-SHAHABADI, V., *et al.* “Determination of Traces of Ni, Cu, and Zn in Wastewater and Alloy Samples by Flame-AAS after Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid Phase Microextraction”. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.2017, **28** (5), 887-894. ISSN: 1678-4790.
15. HUBER, L. 2007. *Validation and Qualification in Analytical Laboratories*. Segunda Edición.New York: Informa Healthcare USA, Inc, 2007. ISBN: 978-0-8493-8267-3.
16. ELLISON, S.L.R., BARWICK, V.J., y DUGUID FARRANT, T.J. 2009. *Practical Statistics for the Analytical Scientist. A Bench Guide*. 2da Edición.Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN: 978-0-85404-131-2.
17. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. GUÍA PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO QUÍMICOS PARA ALIMENTOS NC-TS 368. Ciudad de La Habana, Cuba: Cuban National Bureau of Standards, 2004.
18. KUTNER, M.H., *et al.* 2005. *Applied Linear Statistical Models* 5ta Edición.New York: Brent Gordon 2005. ISBN 0-07-238688-6.

19. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. Guía para la validación de métodos de ensayos químicos para alimentos NC TS 368. Ciudad de La Habana, Cuba: Cuban National Bureau of Standards, 2010.
20. PRICHARD, E. y BARWICK, V. 2007. *Quality Assurance In Analytical Chemistry*. 1era Edición. Reino Unido: Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-01203-1.
21. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado - Especificaciones., NC 27. Ciudad de La Habana, Cuba: Cuban National Bureau of Standards, 2012.
22. ASUERO, A.G., SAYAGO, A., y GONZÁLEZ, A.G. "The Correlation Coefficient: An Overview". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2006, **36** 41–59. ISSN: 1040-8347.
23. CRUBELLATI, R. y DI RISIO, C.D. 2009. *Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas* 1<sup>era</sup> Edición. Buenos Aires: Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED, 2009. ISBN 978-987-96413-8-5.
24. JIMÉNEZ PRIETO, Y., *et al.* "Assessment of technological alternatives for cyanide waste waters management in gold ores processing plant". *Revista Cubana de Química*. 2020, **32** (2), 218-231. ISSN: 2224-5421.

### **Conflicto de interés**

Los autores expresan que no hay conflictos de intereses en el manuscrito presentado.

### **Contribución de los autores**

Rosa Amalia González Rivero: concepción y diseño de la investigación, interpretación de los datos y elaboración del manuscrito.

Surey Ramírez González: concepción y diseño de la investigación, revisión crítica del manuscrito.

Juan Alberto Ribalta Quesada: interpretación de los datos, revisión de la versión final del manuscrito.

Yamell Jiménez Prieto: concepción y diseño de la investigación, revisión y aprobación de la versión final del manuscrito.