



## CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

# Desarrollo de nuevos procedimientos analíticos para la evaluación racional y sustentable de minerales lateríticos de la zona norte oriental de Cuba

**UNIDAD EJECUTORA PRINCIPAL:** Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales (IMRE), Universidad de La Habana

**Entidades ejecutoras participantes:** Universidad de Oriente; Universidad de La Habana (FQ-UH); Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), España; Departamento de Química, Universidad Federal de San Carlos, Sao Paulo, Brasil

**AUTOR PRINCIPAL:** Elizabet Abad Peña<sup>1</sup>

**Otros autores:** Mario Simeón Pomares Alfonso<sup>2</sup>, Margarita Edelia Villanueva Tagle<sup>3</sup>, María Teresa Larrea Marín<sup>4</sup>, Edenir Rodrigues Pereira-Filho<sup>5</sup>

**Colaboradores científicos:** Marco Aurelio Sperança<sup>5</sup>, Felipe M. Fortunato<sup>5</sup>, Tiago Augusto Catelani<sup>5</sup>, Ana Teresa Acebal Ibarra<sup>6</sup>, Maricela Sánchez González<sup>6</sup>, Humberto Argota Coello<sup>6</sup>, María Elena Andrews Mulén<sup>6</sup>

**Filiación:** <sup>1</sup>Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Oriente, Cuba; <sup>2</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad de La Habana, Cuba; <sup>3</sup>Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba; <sup>4</sup>Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España; <sup>5</sup>Departamento de Química, Universidad Federal de San Carlos, Sao Paulo, Brasil. <sup>6</sup>UEB Laboratorio, Empresa Geominera Oriente, Cuba

### RESUMEN

#### Palabras clave

*procedimientos analíticos; evaluación; minerales lateríticos*

Se incrementan las capacidades analíticas con la implementación de nuevos procedimientos para el análisis multielemental de minerales lateríticos de la zona norte oriental de Cuba más rápidos y amigables con el medio ambiente. Con la aplicación de la espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) fue posible la cuantificación de Ca, Co, Cu, K, P, Na, Mn, V y Zn a baja concentración, junto a Al, Cr, Fe, Mg y Ni, previa digestión ácida de la muestra en un horno de microondas, mientras que por espectrometría de ruptura inducida por láser (LIBS) se determinó Al, Cr, Fe, Mg, Mn y Ni empleando una innovadora preparación de la muestra sólida. Se estudió el efecto matriz y varias estrategias para su reducción: a) selección de condiciones robustas de operación; b) calibración externa con simulación de la matriz y c) calibración multienergía. Se reporta por primera vez la reducción del efecto matriz como estrategia principal de optimización de condiciones de operación en ICP-OES, lo que permitió la selección de condiciones más favorables, redujo a dos la cantidad de variables a optimizar y, consecuentemente, la cantidad de experimentos. Además, se ofrecen sugerencias

para estimar el factor de corrección del indicador de robustez. El cambio de signo del efecto matriz al cambiar la energía de excitación de la señal fue considerado por primera vez como evidencia experimental de la excitación de los analitos por iones de argón por ionización de Penning. La introducción de espectrómetros LIBS en el mercado es relativamente reciente y en este trabajo se emplea por primera vez el LIBS para el análisis de minerales lateríticos. La innovadora preparación de muestras sólidas elimina el uso de solventes muy agresivos al medioambiente (ácidos fuertes), los cuales son utilizados en grandes volúmenes por los laboratorios del mundo y de Cuba donde se analizan rutinariamente cientos de muestras mensuales de estos minerales. Se demostró por primera vez en lateritas cubanas la efectividad del LIBS combinándolo con la calibración multienergía y reduciendo el tiempo de análisis, la generación de desechos y el consumo de muestras de acuerdo con los preceptos de la "química verde". Una parte importante de los resultados se obtuvieron en una tesis de doctorado y una de maestría concluidas. Se publicaron 3 artículos en revistas de reconocido prestigio internacional y 2 monografías, y se realizaron presentaciones en múltiples eventos científicos. Se dictaron 5 conferencias por invitación en centros de reconocido prestigio de Latinoamérica y Europa. Este trabajo contribuyó a 5 proyectos de investigación, y una parte del trabajo obtuvo mención a nivel municipal en el Fórum de Ciencia y Técnica (Santiago de Cuba) y reconocimiento especial por destacada participación en el XVI Fórum de Ciencia y Técnica, en su cuarta etapa, a nivel de la Empresa Central de Laboratorios José Isaac del Corral (La Habana) y otros obtuvieron la condición de relevante a nivel de UEB Laboratorio y de la Empresa Geominera Oriente, los que avalaron la participación y reconocimientos en el fórum municipal en Santiago de Cuba.

---

Aproximadamente el 40 % de las reservas naturales de níquel se encuentra en los minerales lateríticos, y Cuba está entre los países que cuentan con mayores depósitos de estos minerales. Esta industria representa uno de los sectores más importantes de la economía en el país.

El níquel y el cobalto son los elementos a los que se vincula la utilidad de los minerales lateríticos; sin embargo, el conocimiento actual de su mineralogía y geoquímica indica que pueden estar enriquecidos en otros elementos escasos y en bajas concentraciones, cuyo aprovechamiento contribuiría a la sostenibilidad de esta industria, lo cual es una prioridad nacionalmente establecida en el programa de Caracterización integral de la geología en Cuba [1]. El análisis químico de este tipo de muestras de minerales ha experimentado diferentes avances en función de las demandas geológicas y mineras. En la actualidad los laboratorios del Servicio Geológico cuentan con procedimientos validados y acreditados por el Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC) para la determinación de rutina, pero de elementos fundamentalmente mayoritarios, tales como Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni y Si en minerales lateríticos cubanos [2-5].

La preparación de la muestra antes de su introducción en el instrumento es un paso decisivo para el desarrollo de un procedimiento analítico, lo que puede proporcionar métodos para la determinación elemental a diferentes niveles de concentración (análisis multielemental) no solo con mejores

parámetros de desempeño, sino más simples, rápidos y seguros. En el caso de las muestras de minerales lateríticos esto adquiere una connotación especial ya que es bien conocida su complejidad química y mineralógica. Además, la conversión de muestra sólida a disoluciones líquidas puede demandar alta cantidad de reactivos y energía, y puede ser laboriosa y producir grandes cantidades de desechos, lo cual contraviene los preceptos de la "química verde" [6,7].

La espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES por sus siglas en inglés) está reconocida como una de las técnicas con excelente potencialidad para el análisis multielemental, y se emplea desde hace más de 20 años en los laboratorios del Servicio Geológico de Cuba. Pero, además de que las muestras sólidas deben ser convertidas en disoluciones homogéneas antes del análisis, las interferencias se encuentran entre sus principales limitaciones, en particular, las no espectrales o de efecto matriz (EM), ya que es una de las causas fundamentales del deterioro de la exactitud en la determinación de elementos a bajas concentraciones [8]. Sin embargo, el efecto matriz no está bien documentado y en la mayoría de los casos no se toma en consideración. Por otro lado, el efecto matriz más importante es el que tiene lugar a nivel de los mecanismos de excitación de los analitos [9], para los cuales no hay una explicación teórica única [10-12]. Por tanto, el estudio del efecto matriz contribuirá a la comprensión de dichos mecanismos y a su verdadera corrección.

La espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS por sus siglas en inglés) es una técnica cuya versatilidad permite el muestreo directo de sólidos con un mínimo pretratamiento de la muestra [13-17], hace posible un análisis rápido y con costo relativamente bajo según los preceptos de la “química verde” [18]. No obstante, la calibración es todavía el paso más difícil para las aplicaciones del LIBS debido al fuerte efecto matriz y porque no se dispone de patrones de calibración sólidos adecuados [19]. El objetivo general de la labor científica desarrollada es incrementar las capacidades analíticas existentes para contribuir a la mejor evaluación de los minerales lateríticos.

Los resultados se pueden constatar mediante evaluaciones, revisiones y oponentes a los trabajos realizados por los autores. Se pueden agrupar en la siguiente forma: a) evaluación satisfactoria que recibieron las tesis de doctorado en Ciencias Químicas y de maestría en Química, concluidas por el autor principal de esta propuesta de premio; b) publicación de los principales resultados en revistas indexadas en el Science Citation Index: *Talanta*, *Spectroscopy Letters*, *Analytical Sciences* y *Analytical Methods*, con índices de impacto elevados; c) conferencias dictadas por invitación en el marco de eventos científicos nacionales e internacionales, así como en centros de alto prestigio internacional, y finalmente, la presentación de 30 trabajos en congresos científicos de carácter internacional o nacional realizados en Cuba o en el extranjero.

El impacto social logrado en este trabajo se demuestra no solo en el desarrollo profesional del autor principal de esta propuesta y autor de las tesis de maestría y doctorado, avalado por las contribuciones al conocimiento científico de la comunidad internacional y nacional, así como del resto de los especialistas que participaron en estos trabajos, sino también en la contribución directa de estos resultados a la evaluación integral de los minerales lateríticos de la zona norte oriental de Cuba, uno de los principales sectores de la economía y en una tarea priorizada para el desarrollo sostenible de esta industria en Cuba. Las aplicaciones de las metodologías desarrolladas confirman la importancia y la repercusión que tienen estos resultados. La extensión de las metodologías propuestas a muestras de minerales lateríticos cubanos contribuirá a la evaluación integral de estos y al desarrollo sostenible de esta industria en Cuba sobre la base del programa Caracterización integral de la Geología en Cuba, así como al aumento de la confiabilidad de los resultados analíticos obtenidos mediante procedimientos que han demostrado las potencialidades para su aplicación al análisis de muestras de minerales lateríticos con fines específicos en interés de la industria del níquel, o a muestras complejas en general.

En conclusión, fueron desarrollados tres procedimientos analíticos para el análisis multielemental de minerales lateríticos cubanos. Una metodología se basó en el empleo del ICP-OES para la cuantificación de Al, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P y Zn, mientras que el LIBS fue empleado para la cuantificación de Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, y Ni, Cr, respectivamente. Se emplearon tres procedimientos para la preparación de las muestras: a) digestión ácida empleando un horno de microondas, b) suspensiones mediante la mezcla de muestras de mineral sólido con apropiados solventes y luego su inmovilización en un material polimérico, y c) análisis directo de muestras sólidas de mineral níquelífero.

Se estudió el efecto matriz y se aplicaron estrategias para reducirlo: selección de condiciones robustas de operación, calibración externa con simulación de la matriz y calibración multienergía. Todas las estrategias fueron favorables para este propósito. Se obtuvo la relación efecto matriz versus energía de las señales de emisión de los analitos y el comportamiento observado fue interpretado como evidencia experimental de la acción de dos mecanismos: ionización de Penning y transferencia de carga. Como resultado se obtuvieron métodos más simples, rápidos, más amigables con el medioambiente y con mejores parámetros de desempeño.

## Referencias bibliográficas

- [1] MINEM: Programa Nacional “Caracterización integral de la geología de Cuba”. Ficha del Programa; 2013
- [2] ISCL-319: 2010 Determinación por ICP Fe, Ni, Co, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO, laterita y serpentina, Método fusión en equipo Claisse Fluxy, Sistema de Control de la Calidad, UEB Laboratorio, Empresa Geominera Oriente, 2010
- [3] ISCL-320: 2010 Determinación por ICP Fe, Ni, Co, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO, laterita y serpentina, Método de fundición en mufla, Sistema de Control de la Calidad, UEB Laboratorio, Empresa Geominera Oriente, 2010
- [4] LRM-PT-01 Procedimiento para la determinación de Fe, Ni, Co, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO por ICP-OES en la materia prima mineral para la industria del níquel, Laboratorio Central de Minerales (LACEMI) Jose Isaac del Corral, 2006
- [5] DCM-PT-09-001: Análisis de minerales níquelíferos y productos de su procesamiento por ICP-AES, Informe de Investigaciones Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM: 1998-1999)
- [6] Analytical Methods Committee, Anal. Methods, 2013, 5, 2914-2915.
- [7] J. G. Clarck, *Green Chem.*, 1999, 1, 1.
- [8] Y. Cheung, A. J. Schwartz, G. M. Hieftje, Use of gradient dilution to flag and overcome matrix interferences in axial-viewing inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*; 2014; 100: 38-43.
- [9] A. Krejčova, T. Černohorsky, L. Bendakovska, A practical approach to nonspectral interferences elimination in inductively

- coupled plasma optical emission spectrometry. *Chemical Papers*, 2016; 70: 669-684.
- [10] M. F. Zaranyika, A. T. Chirenje, and C. Mahamadi, Interference Effects of Easily Ionizable Elements in ICP-AES and Flame AAS: Characterization in Terms of the Collisional Radiative Recombination Activation Energy. *Spectroscopy Letters*, 2012; 45:1-12.
- [11] M. F. Zaranyika and C. Mahamadi, Plasma Diagnostics through Kinetic Modelling: Characterization of Matrix Effects during ICP and Flame Atomic Spectrometry in terms of Collisional Radiative Recombination Activation Energy—A Review. *Journal Analytical and Bioanalytical Technique*, 2013; 4: 1-10
- [12] M. E. Villanueva, M. T. Larrea, O., Durruthy M.D. Martin, F. Calderón, M. S. Pomares, Determination of metal impurities in advanced lead zirconate titanate ceramics by axial view mode inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 2012; 94: 50-57.
- [13] K.Q. Yu, Y. R. Zhao, F. Liu, and Y. He, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 1.
- [14] F. J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L. M. Cabalin, and J. J. Lacerna, *Anal. Chem.*, 2013, 85, 640.
- [15] M. Baudelet, and B. W. Smith, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 624.
- [16] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, and F. B. Gonzaga, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2007, 18, 463.
- [17] V. C. Costa, J. P. Castro, D. F. Andrade, D. V. Babos, J. A. Garcia, M. A. Sperança, T. A. Catelani, E. R. Pereira-Filho, *TRAC Trends Anal. Chem.*, 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.08.003
- [18] P. T. Anastas, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1999, 29, 167.
- [19] D. M. Silvestre, F. M. Barbosa, B. T. Aguiar, F. O. Leme, and C. S. Nomura, *Anal. Chem., Res.*, 2015, 5, 28-33.

#### AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA

**Dra. Elizabet Abad Peña.** Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Oriente, Cuba *Patricio Lumumba s/n, Altos de Quintero. CP 90500 Santiago de Cuba, Cuba. Correo electrónico: elizabet62@uo.edu.cu*