

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

CARRERA DE QUÍMICA INDUSTRIAL



**“PROPUESTA DE ANÁLISIS DE WOLFRAM EN
MINERALES DE BAJA LEY POR
ESPECTROFOTOMETRÍA UV - VISIBLE”**

**TRABAJO DE APLICACIÓN DE EXAMEN DE GRADO
PARA OBTENER EL TÍTULO ACADÉMICO DE
LICENCIATURA EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

POSTULANTE: SILVIA EUGENIA LAIME MITA

LA PAZ – BOLIVIA

2016

DEDICATORIA

*Dedico este proyecto a mis padres Nicolás Laime Huanca y
Nany Marcia Mita Callisaya que siempre me apoyaron
incondicionalmente en la parte moral y económica
para poder llegar a ser un profesional.*

*A mis hermanos por el apoyo que siempre me
brindaron día a día en el transcurso de
cada año de mi carrera universitaria.*

Silvia Eugenia Laime Mita

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, y experiencias y sobre todo felicidad.

Le doy gracias a mis padres Nicolás y Nany por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida.

A mis hermanos por ser parte importante de mi vida, por haberme apoyado en las buenas y en las malas.

Le agradezco la confianza, apoyo y dedicación de tiempo a los docentes: Lic. Edmundo Ovando, Lic. Osvaldo Valenzuela, Lic. Rafael Onofre.

Finalmente, agradecer a todos los docentes de la Carrera de Química Industrial por el apoyo brindado.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. ANTECEDENTES DE ESTUDIO	2
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2.1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	3
1.3. OBJETIVOS	3
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	3
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.4. JUSTIFICACIÓN	4
CAPÍTULO II	5
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. WOLFRAM.....	6
2.1.1. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL WOLFRAM	6
2.1.2. MINERALES DE WOLFRAM.....	7
2.1.2.1. WOLFRAMITA (Fe, Mn) WO ₄	7
2.1.2.1.1. YACIMIENTOS DE WOLFRAMITA	8
2.1.2.2. SCHEELITA (CaWO ₄).....	10
2.1.2.2.1. YACIMIENTOS DE SCHEELITA	11
2.1.2.3. FERBERITA (FeWO ₄)	13
2.1.2.4. HUBNERITA (MnWO ₄).....	15
2.1.3. APLICACIONES DEL WOLFRAM	16
2.2. ESPECTROFOMETRÍA UV-VISIBLE.....	17
2.2.1. TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA.....	20

2.2.2.	LA LEY DE LAMBERT- BEER	21
2.2.3.	EQUIPO: ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE.....	22
2.2.3.1.	FUENTE DE ENERGÍA RADIANTE	22
2.2.3.2.	MONOCROMADOR.....	22
2.2.3.3.	PORTA CUBETA.....	23
2.2.3.4.	DETECTOR.....	23
2.2.3.5.	REGISTRADOR.....	23
2.2.4.	OBTENCIÓN DE UN ESPECTRO DE ABSORCIÓN.....	24
2.2.5.	CURVAS DE CALIBRADO	26
2.2.5.1.	SOLUCIÓN MADRE	27
2.2.5.2.	SOLUCIÓN PATRÓN.....	27
2.3.	REACCIONES EN LA PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	27
CAPÍTULO III		29
3.	MARCO METODOLÓGICO	30
3.1.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	30
3.1.1.	MATERIALES.....	30
3.1.2.	REACTIVOS.....	30
3.1.3.	EQUIPOS	31
3.2.	PARTE EXPERIMENTAL	31
3.2.1.	ANÁLISIS PROPUESTO DE WOFRAM POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE:	31
3.2.1.1.	PREPARACIONES DE SOLUCIONES	31
3.2.1.1.1.	SOLUCIÓN MADRE DE 1000 ppm DE WO ₃	31
3.2.1.1.2.	SOLUCIÓN INTERMEDIA DE 100 ppm DE WO ₃	32
3.2.1.1.3.	SOLUCIÓN DE SULFATO FERROSO 0,30 M.....	32

3.2.1.1.4.	SOLUCIÓN DE CLORURO ESTANNOSO 0,50 M	32
3.2.1.1.5.	SOLUCIÓN DE TIOCIANATO DE POTASIO 1,00 M	33
3.2.1.2.	DESCRIPCIÓN PRELIMINAR DE LA MUESTRA	33
3.2.1.3.	PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LA MUESTRA	34
3.2.1.3.1.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	34
3.2.1.3.2.	TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	35
3.2.1.4.	PREPARACIÓN DE LOS PATRONES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN	40
3.2.1.5.	ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV- VISIBLE.....	40
3.2.1.5.1.	MEDICIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE	41
3.2.2.	VERIFICACIÓN DE LA LEY DE LAMBERT- BEER.....	44
CAPÍTULO IV	45
4.	ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	46
4.1.	MEDICIÓN DE WO ₃ POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE	46
4.1.1.	CURVA DE CALIBRACIÓN.....	46
4.1.2.	CÁLCULOS	49
4.1.3.	VERIFICACIÓN DE LA LEY DE LAMBERT- BEER.....	55
4.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	57
CAPÍTULO V	59
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	60
5.1.	CONCLUSIONES	60
	BIBLIOGRAFÍA	61
	ANEXOS	62

CAPÍTULO

I



1. INTRODUCCIÓN

El Wolfram o Tungsteno (W) nunca se encuentra libre en la naturaleza, sino combinado en algunos minerales, en forma de wolframatos de calcio, hierro o manganeso. De los minerales conocidos, la scheelita (CaWO_4), la wolframita (FeWO_4 , MnWO_4), la hubnerita (MnWO_4) y la ferberita (FeWO_4) tienen importancia comercial¹. Por otro lado, el análisis que se realiza en los mismo se lo hace por el método gravimétrico esto, cual tienen alta ley. Para los minerales de baja ley no es muy preciso.

Pero todos los anteriores minerales mencionados tienen su análisis gravimétrico para los que tiene alta ley. Sin embargo, el presente proyecto realizado muestra como analizar muestras de baja ley por un método instrumental.

1.1. ANTECEDENTES DE ESTUDIO

En la actualidad, solo se cuenta con el método gravimétrico en la determinación de wolfram, todos los antecedentes solo se basan en ese método, no se encontró alguna bibliografía con respecto al análisis utilizando el método de espectrofotométrico.

Se tiene los siguientes antecedentes en con respecto al método gravimétrico:

- Estudio y análisis de las Wolframitas Bolivianas, de Celso Loza Balsa: la memoria técnica en resumen trata sobre el estudio de la Wolframita y a la vez realiza el análisis de su contenido como WO_3 , utilizando el método gravimétrico.
- Optimización del método de ensayo de wolfram en minerales, de Elizabeth Suca Gutiérrez: la memoria técnica en resumen trata de mejorar el análisis mediante la disolución de las muestras de wolframita de ataque ácido a fusión.
- Validación del método de ensayo de wolfram (según el requerimiento de la norma NB – ISO – IEC – 17025:2005), de Sandra Arroyo Flores: la memoria técnica en resumen trata de validar el método gravimétrico de ensayo químico para la determinación de wolfram.

¹ Enciclopedia de Salud y seguridad en el trabajo de Gunnar Nordberg.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un análisis gravimétrico comprende dos determinaciones de peso, la primera, el peso de la muestra inicial y la segunda el peso final de un precipitado puro que contiene el componente de la muestra deseada². Es la única técnica utilizada para determinar wolfram en la actualidad.

Mientras que se propone utilizar el análisis instrumental que consiste en que la muestra es fundida con peróxido de sodio en un crisol de hierro y disuelta en agua. El tungsteno es determinado colorimétricamente por medio del complejo con tiocianato de sodio pero solo para minerales wolfram de baja ley.

1.2.1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Proponer el análisis de wolfram por espectrofotometría UV-Visible para minerales de baja ley.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

- ✓ Proponer el análisis de wolfram en minerales de baja ley por espectrofotometría UV-Visible.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Preparar las curvas de calibración de WO_3 en función a la formación del complejo tiocianato de sodio.
- ✓ Realizar un barrido espectral para determinar la máxima absorbancia para determinar la longitud de onda (λ).
- ✓ Verificar la ley de Lambert – Beer, para determinar hasta que concentración es lineal la curva.
- ✓ Analizar los resultados obtenidos de los minerales de baja ley con conocida concentración.

² Análisis químico cualitativo de Fischer y Peters.

1.4. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad solo se cuenta con el método gravimétrico para determinar wolfram, este método es muy costoso debido que el reactivo (cinconina) que precipita el wolfram es muy costoso en minerales, por eso en el presente proyecto, se presenta una alternativa para la determinación de wolfram, y así también bajando el costo del análisis pero con la restricción que solo es para minerales de baja ley, ya que para los minerales concentrados se tendría que hacer muchas diluciones que arrastrarían errores de los instrumentos (pipetas volumétricas), las cuales no darán resultados certeros.



CAPÍTULO II



2. MARCO TEÓRICO

2.1. WOLFRAM

El Wolfram es un elemento químico metálico de color gris acerado con número atómico 74 y masa atómica 183,84 g/mol. Está ubicado en el grupo 6 perteneciendo a los metales de transición. Es muy duro y denso, tiene el punto de fusión más elevado de todos los metales y el punto de ebullición más alto de todos los elementos que se conocen actualmente. En 1781 el químico sueco Carl Wilhelm Scheele predijo que podría existir el wolfram, pero no fue hasta 1782 cuando dos hermanos científicos españoles (Fausto y Juan José de Elhuyar) lo descubrieron. Es un metal del cual se puede decir que es bastante escaso en la corteza terrestre. Se encuentra en forma sólida como óxido y de sales en ciertas rocas o minerales, pero nunca se encuentra como metal puro. Hay tres tipos principales de minerales de tungsteno, llamados Wolframita, Hubnerita y Scheelita (en honor a su descubridor éste último), que se denominan comercialmente³.

El mineral es procesado para recuperar el tungsteno y convertirlo en compuestos químicos o en metal (metalurgia extractiva).

2.1.1. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL WOLFRAM

A continuación se tiene una tabla de las características:

Tabla N° 1: Características del Wolfram

Símbolo químico	W
Numero atómico	74
Grupo	6
Periodo	6
Aspecto	Blanco grisáceo, brillante
Bloque	D
Densidad	19.250 kg/m ³

³ [elementos.org.es>wolframio-tungsteno](http://elementos.org.es/wolframio-tungsteno)

Masa atómica	183,84 uma
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Estados de oxidación	6, 5, 4, 3, 2
Estado	Solido
Punto de fusión	3683 K
Punto de ebullición	6203 K
Calor de fusión	35,4 KJ/mol
Presión de vapor	4,27 Pa a 3680 K
Electronegatividad	2,36 (Pauling)
Calor específico	130 J/(Kg K)
Conductividad térmica	174 W/ m K

Fuente: <http://elementos.org.es/wolframio-tungsteno>

2.1.2. MINERALES DE WOLFRAM

2.1.2.1. WOLFRAMITA (Fe, Mn) WO₄

FeWO₄ y MnWO₄ son isomorfos y forman, sin limitación, cristales de mezcla monoclinicos prismáticos. La wolframita contiene de 20 a 80 % volumen de FeWO₄ más MnWO₄.

Figura 1: Mineral de Wolframita



Fuente: www.madc.com.pe

El contenido comercial del WO_3 oscila en 76% hasta 0,5%.

Paraje: La wolframita es un mineral muy característico de los yacimientos neumatolíticos e hidrotermales, relacionados con magmas graníticos; casi siempre dentro de las vetas de cuarzo y acompaña a la caserita, estanina, arsenopirita, hematita especular, topacio y turmalina, luego esta con pirrotina, calcopirita, piritita, arsenopirita, bismutita, scheelita, molibdenita, magnetita y apatita.

2.1.2.1.1. YACIMIENTOS DE WOLFRAMITA

Están difundidos en la faja estannífera en toda su extensión desde Sorata, por el Norte, hasta Esmoraca, por el sur. Existen más de 200 yacimientos individuales. Bolivia fue un productor muy importante, principalmente durante dos guerras mundiales y hasta el año 1957. Es pues, nuestra patria el principal productor de wolfram del hemisferio Occidental.

Los productores principales son las minas Chojlla y Bolsa Negra en la Cordillera Real; Viloco, Pacuni y Chambilaya en la Cordillera Tres Cruces y en tres cerros de relieve abrupto, Amutara, Chicote y Kami, de relieve abrupto, ubicados en línea recta, cuyos núcleos se componen de hornfels con turmalina. O sea hasta el filo entre La Paz y Cochabamba.

El relleno de las vetas en las minas mencionadas es más o menos, el mismo en cada uno de los yacimientos, y bastante monótono. Cristales bien formados se encuentran solamente en los yacimientos “criptobatolíticos”, es decir en aquellos ubicados en el techo sedimentario junto a intrusiones graníticas.

La roca encajante de las vetas generalmente se compone de un hornfels turmalinizado. En tal roca las vetas más o menos verticales contienen grandes cavidades tapizadas con cristales de cuarzo y wolframita.

Un recuento de las minas andinas desde el Norte, tenemos: la mina Santiago, en el contacto del batolito de Rosasani, frente al pueblo de Cooco. En las nacientes del valle de Millapaya, Sorata, las minas San Antonio, Natalia, Salvadora, Cruz, Paris; en la parte central, las minas

Mercedes, Incognita, Susana, Hucumarini, Andrómeda, Planeta Rojo, y aguas abajo Santa Elena, Carmen. Aventura, Santa Fe, Mariana, San Martincito y Virgen de Pompeya.

En la zona de Chacaltaya, las minas chicas de Exaltación, San Juan, Pajchanta, Mauritana, Cruz de Plata, Lijuata, Natividad, Condoriri, San José, Carmen, Riqueza, Alicia, Charipata, Concepción, San Felipe, San Cristobal, San Florencio, Paredes, Rosasa, Koani, Santa Rosa y Umana.

En el distrito de Zongo – Unduavi, con pequeños depósitos de wolfram, en Lourdes, Elva, San Juan, Kalarini, Pedro Domingo Murillo, Ensueño, San Miguel, Copacabana.

Wolframita y casiterita en el cerro Negro, que es contrafuerte al Sur del Illimani, acompañados de pirrotina, muscovita y fluorita blanca. Wolframita anterior a casiterita y casiterita asociada a antimonita están en las minas de Sayaquira, Concordia y Coya de la cordillera de Vera Cruz, último eslabón al Sur de la fila de las altas cordilleras glaciales.

Wolframita hay en la veta Krupp de Colquiri. Hasta hay wolframita en el cerro Llallagua de la Joya.

Los cristales negros generalmente son prismáticos gruesos. Cristales hermosos han proporcionado las minas de Chambillaya, Amutara, Chicote y Kami en el Norte y Tasna en el Sud del país.

Las vetas están en rocas metamórficas, mayormente cuarcitas; en trechos intercalan con sectores de arsenopirita y pirrotina.

En las vetas de las minas Pajchiri y San Vicente del Amutara, se presentan cristales simples y maclados sobre cristales de cuarzo.

No solamente los yacimientos antiguos en el Norte del país contienen wolframita, sino también aunque en menor cantidad algunos yacimientos terciarios subvolcánicos en el Centro y Sur del país. En Llallagua, se encuentran wolframita, desde ferberita hasta hubnerita, en pequeños cristales. Wolframita foliada y flexurada en la veta Salvadora y wolframita, hubnerita y waverita en las vetas Bismark y Blanca, del gran depósito.

Wolframita con oro, de vetas delgadas y cuarcitas se presenta en el cerro Alcandevario, al oeste de Opoco, Rio Mulatos, Potosí.

En el cerro de Potosí, la wolframita en cantidad comercial, se presentó recién en los niveles profundos de las vetas Utne y Krausen, wolframita bandeada con pirita, en la veta Pailaviri y Bolivar. Hay que mencionar también wolframita de Ubina, Animas; en Chorolque con las vetas San Carlos y Natividad, de cerca de la cumbre, en geodas de cuarzo, junto con casiterita y oro nativo y al Este de la pirámide, en la sección Manto.

En el distrito de Colavi, en la mina Buenos Aires y en el cerro Gran Poder, se registró una pequeña producción de wolfram, durante y después de la primera guerra mundial. Wolframita y casiterita en estructura esponjosa en mina Alianza de Tasna. Más al Sur, la wolframita se presenta en Isca Isca y Pueblo Viejo de Esmoraca.

Vale tomar en cuenta la wolframita cruceña en El Triunfo, canton La Guardia, prov. A. Ibañez, Santa Cruz.

2.1.2.2. SCHEELITA (CaWO_4)

Para reconocer la Scheelita o distinguirla de otros minerales similares, como son la baritina y siderita, se aprovecha los rayos ultravioletas. La Scheelita, alumbrada con la luz de una lámpara especial de cuarzo, que despide rayos ultravioleta, en la oscuridad muestra fluorescencia de vivos colores azules, aunque el azul pálido es típico. Se usan estas lámparas en las minas de Scheelita de todo el mundo. También, se reconocen por que la Scheelita se forma generalmente bajo condiciones de alta temperatura.

Figura 2: mineral de Scheelita



Fuente: pt.m.wikipedia.org/wiki/Scheelita

2.1.2.2.1. YACIMIENTOS DE SCHEELITA

En Bolivia hay que distintos dos tipos de yacimientos diferentes:

- 1) En los yacimientos neumáticos e hipertermales en las aureolas de los batolitos graníticos de Norte, generalmente acompañado a la wolframita y también a la casiterita.
- 2) En yacimientos meso epitermales con ferberita y estibina, sin relación visible con rocas magnéticas.

La scheelita del **tipo 1** en la faja estañífera boliviana, es mucho menos difundida que la wolframita. Se presenta únicamente en los yacimientos antiguos en la parte Norte de la faja, hasta la latitud de Oruro, y falta por completo en los yacimientos terciarios.

En el distrito de Yani el mineral acompaña en pequeña cantidad al oro en vetas de cuarzo (mina Polo Sur). La región de las minas Candelaria y Consolidated, detrás del nevado Illampu, más al Sur de Yani, se encuentra en un paquete de pizarras eopaleozoicas, entre los batolitos de Rosasani y Sorata, cortadas por los ríos Ancoma y Cooco, haciendo un área

de 7 Km de largo, donde existen innumerables vetillas de cuarzo con scheelita sin wolframita, que siguen la estratificación, otras minas son Huilachoro, Gran Poder.

Generalmente la scheelita es posterior a la wolframita y reemplaza; por ejemplo, en la mina Lourdes cerca de Pongo. Lo contrario pasa con “scheelita negra” que contiene restos de scheelita en la wolframita.

En los valles de Zongo y Chojlla (Los Yungas), hay scheelita.

Cristales piramidales bien formados de scheelita son raros. Se presentan en la mina Aceromarca en la falda oriental del batolito del Taquesi. Scheelita con tungstita, en la mina Victor Eguino, Hichuloma, en la cumbre del camino a Los Yungas.

En el yacimiento de la mina Bolsa Negra (Mururata), existen dos generaciones de scheelita; de la primera generación es de color pardo rojizo rosado, que ha reemplazado a la wolframita. La scheelita amarilla clara es de una generación posterior hay hasta violáceo.

En la mina Urania, del faldeo Sur del Illimani, se presentan individuos de scheelita, wolframita y casiterita en pirrotina.

En las vetas de wolframita de Tras Cuarenta de Viloco, la scheelita es muy escasa.

En la mina Venus del distrito de Cohoni del Illimani, se han encontrado cristales piramidales de scheelita negra, que contienen restos de scheelita en la wolframita posterior.

En la mina Pacuni del distrito de Caracoles, existen masas compactadas de scheelita negra.

La scheelita hidrotermal del **tipo 2** es un mineral de gran importancia en el distrito de Conde Auque. En el filón de la mina Juliana (Fénix), la scheelita es de grano muy fino y de color gris de perla, forma parte de una brecha con ankerita.

De la mina La Bomba provinieron cristales blancos, cubriendo la cuarcita en las salbandas. En la mina Ascensión (hoy agotada), la scheelita formada de masas sacaroides blancas, junto con baritina. En la mina Bonaparte, hay brechas de clastos de pizarras, scheelita rosada y ferberita, cementados con limonita.

En todos los yacimientos de este tipo interesante, la paragénesis es la siguiente: scheelita, ferberita y estibina.

En un recuento general de las minas de Oruro tenemos: Caracollo, Capilluni, Casa Blanca, Santa Isabel, Castillo, Conde Auque, Yanacachi, Quillacas, Fénix, Juliana, Calacalani, Bonanza y Esperanza. En Lequepalca la mina San Miguel.

Un grupo especial son los depósitos de cuarzo aurífero con scheelita, que ocurren en las altas cordilleras, desde Yani, luego el cerro Muruarata hasta la mina Rosario de Araca.

2.1.2.3. FERBERITA (FeWO_4)

Es un mineral de wolframato de hierro, cuya fórmula química es FeWO_4 . Su composición química es FeO 23,65% y WO_3 76,35%.

Figura 3: Mineral de Ferberita



Fuente: www.minerales-s.com

La ferberita, estas muchas veces acompañada por estibina. Los depósitos de este tipo, tan difundidos en Bolivia, en toda la extensión de la faja estañífera, desde Ancoraimés por el Norte hasta Tupiza por el Sur, son muy escasos en otras partes del mundo. Ahora muchos de ellos agotados, debido a que son superficiales.

En muchos casos parece ser, el mineral más reciente, después de la baritina y la antimonita. Por lo general constituye bolsones dentro de vetas cuarzóferas de antimonita con un pequeño desarrollo en profundidad.

En la zona del lago Titicaca, en Ancoraimas, las minas de Magariños, con ferberita, Virginia, San Agustín, Turrini y las minas de Morocollo y Pajchani, entre Achacachi y Huarina.

El yacimiento de San Antonio de Calacalani, situado cerca de Colquiri, consiste en bolsones de ferberita que ha reemplazado la siderita.

Ferberita con antimonita, esfalerita, pirita, jamesonita y sericita en la mina Santo Domingo de Oro.

En la mina Pacopampa, cerca de Caluyo, la ferberita también ha reemplazado a la siderita. En las geodas se presentan hermosos cristales tabulares de cuarzo.

La ferberita procedente del distrito de Conde Auque, es de grano fino y está acompañada por cuarzo calcédónico y caolín. En la sección Santa Isabel se presentan pequeños cristales tabulares cubiertos con pirita u ópalo.

En las zonas fluvio-glaciales de las secciones de Boquerón, Señor de Quilicas y Chaco, se explotaron veneros. Detrás de los tractores de movimiento al terreno, una legión de mujeres recolectaban trozos como pedazos de madera de ferberita en hermosas maclas machihembras.

En la mina de los Angeles, cerca de Aguas Calientes (Catavi), hay muestras de ferberita con superficie arriñonada y estructura radial. Análisis de la ferberita: WO_3 73,39; FeO 19,78; MnO 3,83 %.

En la mina Bolsa Negra (nevado Mururata), el mineral principal constituye una wolframita hipotermal, rica en FeO. También hay ferberita esponjosa de una segunda generación que se presenta esporádicamente en las geodas del cuarzo, en pequeños cristales tabulares.

Muchas vetas antimoníferas en el Sur del país contienen ojos de ferberita incluidos en la estibina, con cuarzo de grano fino y algo de baritina.

2.1.2.4. HUBNERITA ($MnWO_4$)

Es un mineral de wolframato de manganeso, cuya fórmula química es $MnWO_4$.

Figura 4: Mineral de Hubnerita



Fuente: www.minerales-s.com

La hubnerita es rara en Bolivia y sus yacimientos son de escaso valor económico. Citamos los siguientes hallazgos:

En el norte de La Paz, el distrito de Zongo, con cristales tabulares translucidos gris rojizas y mina Fabulosa donde la hubnerita está en vetas de cuarzo.

En Colquiri, cerca de la bocamina de San Juanillo esta la veta Krupp, en ella se ha explotado en 1916, cristales de hubnerita rojo translucidos con marcasita y pirita.

En la mina Piragüe, cerca de Colquiri, donde la wolframita es rica en MnO , es el mineral principal de su potente veta, también se presenta la hubnerita en masas radiales y en pequeños cristales tabulares muy delgados en las geodas del cuarzo calcedónico sobre

antimonita. De interés particular son los nódulos redondeados de estructura radial y de 5 a 8 cm de diámetro encontrados en el afloramiento de la veta.

En una de las vetas de cuarzo de la mina Santa Isabel (Conde Auque), la hubnerita se encuentra en individuos tabulares delgados de color rojizo.

En la mina Quimsacoya en Huanuni, la hubnerita se presenta en cristales tabulares delgados de génesis posterior a la antimonita. Conteniendo FeO 5,5 % y MnO 16,02 %.

En Llallagua, la hubnerita en cristales translucidos de color pardo rojizo cubre los cristales de caserita en las partes superficiales del yacimiento, acompañada la pirita, marcasita y wavelita.

2.1.3. APLICACIONES DEL WOLFRAM

Las principales aplicaciones industriales del wolfram son:

- Filamentos incandescentes para tubos de vacío y luces eléctricas (bombilla de Edison).
- Electrodo para soldadura.
- Cabezas de cohetes.
- Motores de aviones.
- Bujías de encendido.
- Resistencias para hornos eléctricos.
- Placas en tubos de rayos X.
- Contactos eléctricos.
- Combinado de calcio y magnesio se utiliza en luces fluorescentes.
- En forma de carburo de wolframio, se emplea en la fabricación de herramientas.
- El mayor porcentaje (40%) se emplea en aleaciones, por su elevada dureza.

2.2. ESPECTROFOMETRÍA UV-VISIBLE

La espectrofotometría se refiere a los métodos cualitativos y cuantitativos de análisis químico que utilizan la luz para medir la concentración de las sustancias químicas. Se conocen como métodos espectrofotométricos y según sea la radiación utilizada como espectrofotometría (moleculares o atómicos) de absorción visible (colorimetría⁴), ultravioleta e infrarroja.

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma. En esta práctica se darán a conocer las características generales y conceptos relacionados con la espectrofotometría.

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-Visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de biomoléculas.

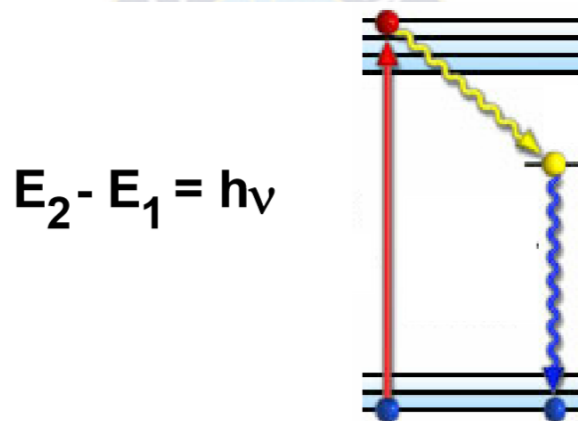
Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Esto permite poner en funcionamiento ciclos vitales como la fotosíntesis en plantas y bacterias. Cuando la luz (considerada como energía) es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental, E1, a un estado de mayor energía (estado excitado), E2. Y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula esto es, su espectro de absorción constituye una señal de identidad

⁴ Basado en que nuestros ojos son capaces de distinguir la intensidad de dos haces de luz con una exactitud cercana al 1%.

de la misma. Por último, la molécula en forma excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental.

Figura 5. Diagrama de niveles de energía en una molécula. La absorción de energía luminosa hace que la molécula pase desde un estado fundamental (E1) a otro excitado (E2). Posteriormente la molécula relaja su energía mediante distintos mecanismos (vibración, rotación, etc.)

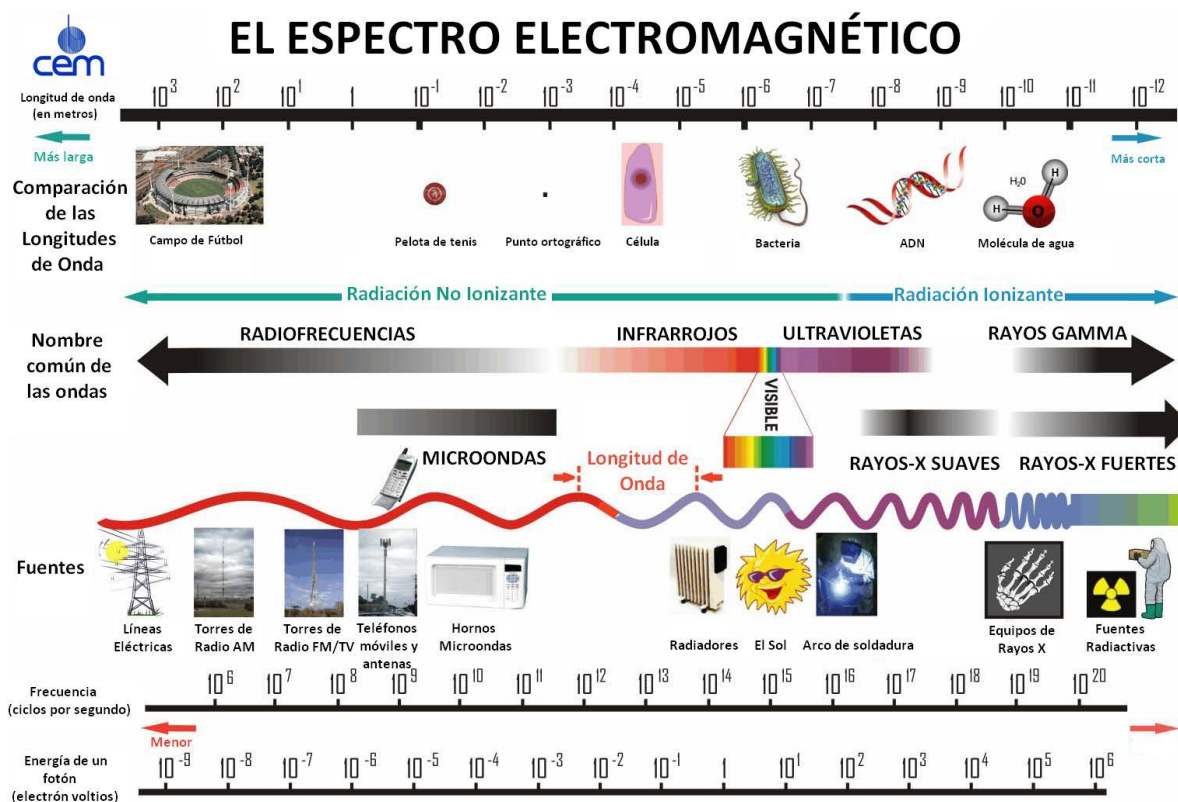
Figura 5: Diagrama de niveles de energía en una molécula.



Fuente: <http://www.um.es/LEQ/laser/Ch-6/F6s4p3.htm>

En espectroscopía el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195 - 400 nm) y el visible (400 - 780 nm).

Figura 6: Espectro Electromagnético



Fuente: <http://www.electromagneticos.es>

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano así como quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorción en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. Diversos factores -como pH, concentración de sal y el disolvente- que alteran la carga de las moléculas, provocan desplazamientos de los espectros UV. La fuente de radiación ultravioleta es una lámpara de deuterio. En la región visible apreciamos el color visible de una solución y que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la

longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada. La fuente de radiación visible suele ser una lámpara de tungsteno y no proporciona suficiente energía por debajo de 320 nm.

Tabla N° 2: Longitudes de onda de la luz visible

Longitud de onda de absorción máxima	Color absorbido	Color observado
390 - 435	Violeta	Amarillo verdoso
435 - 490	Azul	Amarillo
490 - 580	Verde	Rojo
580 - 595	Amarillo	Azul
595 - 650	Naranja	Azul verdoso
650 - 780	Rojo	Verde azulado

Fuente: Compendio de Análisis Instrumental

2.2.1. TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple:

$$I_0 = I_a + I_t$$

La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t , y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_0 , y se representa normalmente en tanto por ciento:

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\%$$

La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre %T y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa.

La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de 1/T, en consecuencia:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_o}$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_o = I_t$), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces A vale $\log 1 = 0$.

La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo⁵ y de la concentración de éste.

2.2.2. LA LEY DE LAMBERT- BEER

Esta ley expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y concentración de un cromóforo en solución:

$$A = \log \frac{I}{I_o} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará; y por último, depende de ϵ , una constante de proporcionalidad -denominada coeficiente de extinción- que es específica de cada cromóforo. Como A es adimensional, las dimensiones de ϵ dependen de las de c y l. La segunda magnitud (l) se expresa siempre en cm mientras que la primera ϵ se hace, siempre que sea posible, en M, con lo que las dimensiones de ϵ resultan ser $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Este

⁵ Grupos de átomos enlazados responsables de la absorción electrónica o de la ultravioleta o visible.

coeficiente así expresado, en términos de unidades de concentración molar (o un submúltiplo apropiado), se denomina coeficiente de extinción molar (ϵ_M). Cuando, por desconocerse el peso molecular del soluto, la concentración de la disolución se expresa en otras unidades distintas de M, por ejemplo $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, las dimensiones de ϵ resultan ser distintas, por ejemplo $\text{g}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$, y al coeficiente así expresado se denomina coeficiente de extinción específico (ϵ_s).

La ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas; para valores de c altos, ϵ varía con la concentración, debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etc.

2.2.3. EQUIPO: ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE

La medición de absorbancia de la luz por las moléculas se realiza en unos aparatos llamados espectrofotómetros. Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan, de:

2.2.3.1. FUENTE DE ENERGÍA RADIANTE

Los requisitos que debe cumplir son:

- Intensidad de radiación elevada.
- Emitir un amplio rango de λ (emisión continua).
- Intensidad constante con el tiempo.

Se equipan con lámparas de wolframio y de hidrogeno o deuterio intercambiables. En las lámparas modernas, el filamento es una bobina de hilo fino de wolframio. Para reducir la evaporación del filamento se introduce un gas inerte como el argón.

2.2.3.2. MONOCROMADOR

Sistema óptico (prisma o redes de difracción en base a espejos), su función es la capacidad de producir luz monocromática en la región de 200 a 800 nm, a través se un dispositivo

para seleccionar una banda angosta de longitudes de onda. Un sistema monocromador consiste básicamente de:

- Una rendija de entrada que proporciona una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación.
- Un lente colimador que hace paralela la radiación procedente de la rendija de entrada.
- Una red de difracción o un prisma para dispersar la radiación incidente.
- Otro lente colimador para reformar las imágenes de la rendija de entrada sobre la rendija de salida.
- Una rendija de salida para aislar la banda espectral deseada, bloqueando toda la radiación dispersada excepto la del intervalo deseado.

2.2.3.3. PORTA CUBETA

Una celda para contener la muestra. Cuando se emplean aparatos de doble haz, la celda que contiene el blanco se coloca en el haz de referencia. Las celdas empleadas para la solución muestra y el blanco deben tener las mismas características espectrales. El material puede ser de cuarzo (luz UV y Visible) y de vidrio o plástico para la luz visible.

2.2.3.4. DETECTOR

Un sistema detector consiste en los dispositivos que permiten “ver o detectar u observar” la radiación resultante. Generalmente también son transductores es decir que convierten la radiación electromagnética o radiación lumínica en una corriente o voltaje que se amplifica en el circuito de lectura. Dependiendo de la zona del espectro utilizada en el espectrofotómetro, los detectores deben poseer características específicas.

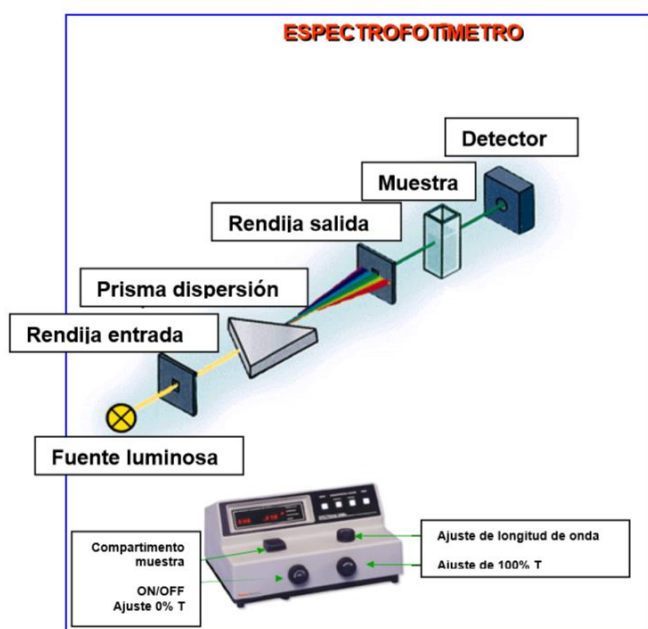
2.2.3.5. REGISTRADOR

Sistema de lectura de datos.

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un solo haz (con una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz (con dos celdillas para dos

cubetas); en nuestro caso se trabajará con los de un solo haz. Se mide primero la absorbancia del disolvente (conocido como blanco) y al que se le asigna el valor de cero mediante el ajuste del mando, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales ($I_0 = I_t$), y por tanto la absorbancia es cero. A continuación se pone en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee la absorbancia de ésta.

Figura 7: Diagrama del Equipo



Fuente: <http://www.quimicaorganica.net/esquema-espectrofot%C3%B3metro.html>

2.2.4. OBTENCIÓN DE UN ESPECTRO DE ABSORCIÓN

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica cantidad de luz absorbida (ϵ) a diferentes valores de λ .

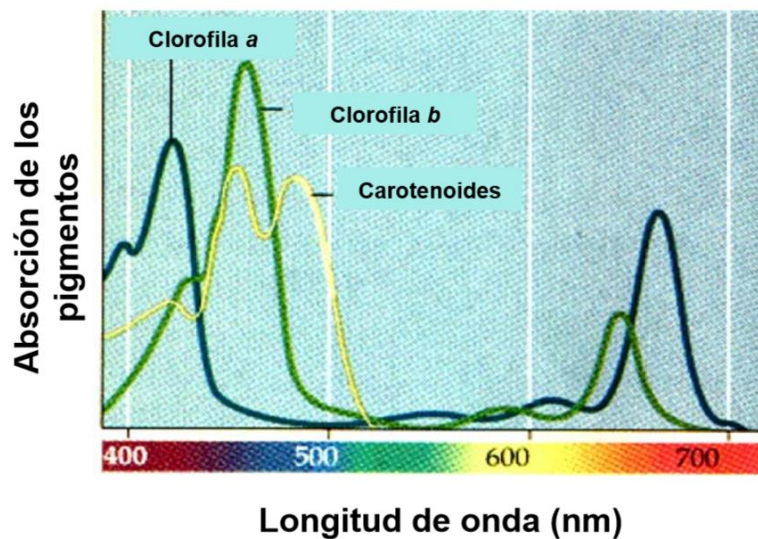
A partir de una solución diluida de un compuesto, cuya absorbancia máxima entra dentro del rango de medida del espectrofotómetro, se verá el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda frente a un blanco que contenga el disolvente de la solución de la muestra a caracterizar. A partir del espectro de absorción se obtendrá el valor de λ al que el

compuesto presenta la mayor absorbancia (λ_{\max}). Dicho λ se utilizará a la hora de hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas del compuesto.

El espectro de absorción de un cromóforo depende, fundamentalmente, de la estructura química de la molécula.

Espectros de absorción de tres pigmentos fotosintéticos cloroplastídicos. Observar que un compuesto puede tener más de un pico de absorción (λ_{\max}).

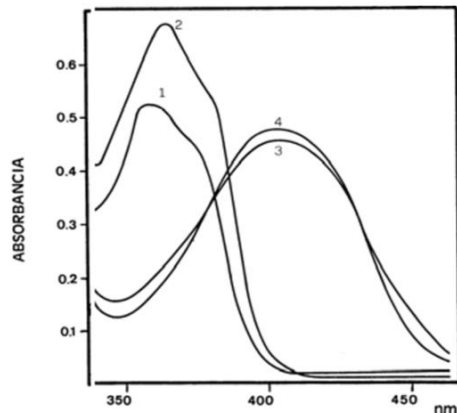
Figura 8: Espectros de absorción de tres pigmentos fotosintéticos cloroplastídicos.



Fuente: <http://www.efn.uncor.edu/departamentos/biologia/intrbiol/fotosint.htm>

No obstante, hay una gran cantidad de factores que originan variaciones en los valores de λ_{\max} y ϵM , entre los que se incluye el pH, la polaridad del solvente o moléculas vecinas y la orientación de los cromóforos vecinos; y cada uno afecta de forma particular. Por ejemplo, variaciones originadas por cambios de pH son debidas al efecto de éste sobre la ionización del compuesto. A continuación se muestran como ejemplo los espectros de absorción de HNTS (un reactivo empleado para la determinación de especies oxidantes) y comprobándose que por espectrofometría se puede seguir el efecto que ejercen el pH y los oxidantes.

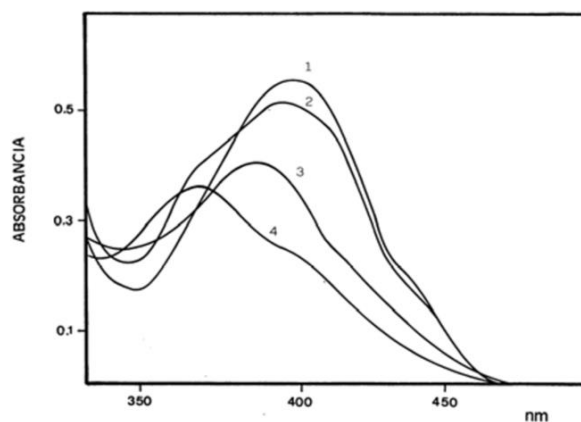
Figura 9: Espectros de absorción de HNTS



Fuente: <http://es.slideshare.net/asaor/espectrofotometria-presentation>

Efecto del pH en la absorción de HNTS. Espectros 1 y 2 en medio ácido (máximo de absorción a 370 nm); espectros 3 y 4 en medio básico (máximo a 410 nm).

Figura 10: Efecto del pH en la absorción de HNTS



Fuente: <http://es.slideshare.net/asaor/espectrofotometria-presentation>

Desplazamiento del máximo de absorción y descenso de absorbancia cuando el HNTS se incuba con H₂O₂ a distintos tiempos (0, 5, 10 y 15 minutos).

2.2.5. CURVAS DE CALIBRADO

Para obtener una curva de calibrado de un compuesto se prepara una solución madre de la cual se obtienen de diferentes concentraciones del mismo, determinándose para cada una de

ellas el valor de absorbancia a λ_{\max} . Estos valores de absorbancia se representan en el eje de ordenadas (eje de y) y los de concentración en el eje de abscisas (eje de x). Se observará que, a bajas concentraciones, el aumento de concentración se corresponde con un incremento lineal en la absorbancia (zona de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer). A concentraciones altas la linealidad se pierde y se observa que la línea se aplana, por lo que las medidas son poco fiables.

2.2.5.1. SOLUCIÓN MADRE

Las soluciones madres se prepara por mediciones directas de peso del soluto y volumen de la solución.

Los principales requisitos que deben cumplir el reactivo solido son:

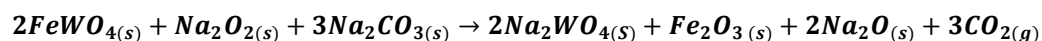
- Debe ser en forma pura.
- Debe ser estable en forma pura y en solución.
- Podrá secarse fácilmente y no ser higroscópico.
- Debe ser soluble en un disolvente apropiado.
- Debe tener preferiblemente un alto peso molecular, de modo que cuando se prepare una solución la cantidad pesada sea lo suficientemente grande para prevenir errores de pasada significativos.

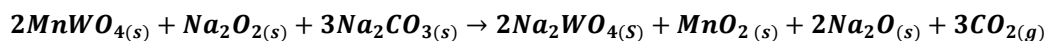
2.2.5.2. SOLUCIÓN PATRÓN

Las soluciones patrón son las diluciones que se realizan a partir de una solución madre para realizar la curva de calibración o patrón, donde se preparan soluciones de manera ascendente variando la concentración.

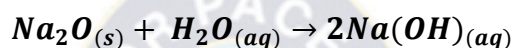
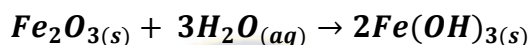
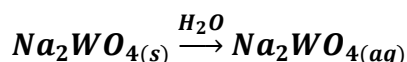
2.3. REACCIONES EN LA PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La mezcla fundente es un disgregante alcalino oxidante compuesta por Na_2O_2 y Na_2CO_3 las reacciones que ocurren en esta etapa son las siguientes:



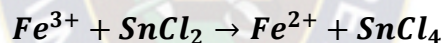


La masa fundida es disuelta en agua, y se producen las siguientes reacciones. El hierro precipita como $Fe(OH)_3$ por el medio fuertemente alcalino por la formación de $NaOH$. El wólfram queda en la solución.



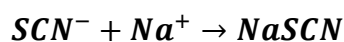
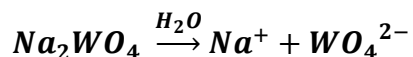
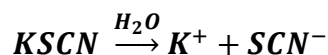
La solución se homogeniza se deja en reposo dos horas, para que la reacción se complete y alcance el equilibrio

Se coloca sulfato ferroso y cloruro estannoso para que el hierro que está en solución esta como Fe^{3+} el cual con el cloruro estannoso se reduce todo a Fe^{2+} para que el tiocianato de potasio no reaccione ya que interferiría en la determinación colorimétrica.



Y luego se espera dos horas para que se logre la reacción de óxido reducción y así todo el Fe^{3+} se convierta en Fe^{2+} , ya que si no se completa la reacción el Fe^{3+} reaccionaria con el tiocianato y se generaría una coloración rojo intenso debido a la formación del ion ferritiocianato.

Y luego se tiene la reacción principal del tiocianato y el sodio:



El cual genera al tiocianato de sodio un complejo color amarillo.

The seal of the University of the Pacific is centered in the background. It features a sun rising over mountains, a tree, and a cross. The text around the seal includes "UNIVERSITY OF THE PACIFIC" and "MAJOR PACENSIS".

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

3.1.1. MATERIALES

- 11 Matraces aforados de 50 mL
- 6 Matraces aforados de 100 mL
- 3 Matraces aforados de 250 mL
- 1 Matraz aforado de 1 L
- 5 Vasos de precipitado de 400 mL
- 5 Vidrios de Reloj
- 5 Embudos analíticos
- Papel filtro
- 1 Pipeta volumétrica de 10 mL
- 2 Pipetas volumétricas de 5 mL
- 1 Pipeta volumétrica de 2 mL
- 1 Pipeta volumétrica de 1 mL
- 1 Pipeta graduada de 10 mL
- 1 Probeta graduada de 10 mL
- Varilla
- Piceta
- Cepillo
- 5 crisoles de hierro

3.1.2. REACTIVOS

- Wolframato de Sodio
- Sulfato ferroso
- Cloruro estannoso
- Tiocianato de potasio
- Ácido clorhídrico concentrado

- Peróxido de sodio
- Ácido sulfúrico concentrado

3.1.3. EQUIPOS

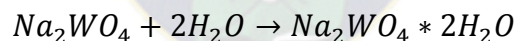
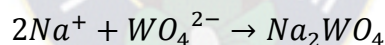
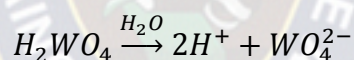
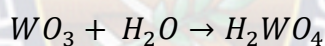
- Balanza analítica AND HR Cap. 210 g.
- Plancha de calentamiento FISATOM
- Espectrofotómetro UV- Visible SCHIMADZU

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. ANÁLISIS PROPUESTO DE WOFRAM POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE:

3.2.1.1. PREPARACIONES DE SOLUCIONES

3.2.1.1.1. SOLUCIÓN MADRE DE 1000 ppm DE WO₃



$$100 \text{ mL} * \frac{1000 \text{ mg de } WO_3}{1000 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ g de } WO_3}{1000 \text{ mg de } WO_3} * \frac{1 \text{ mol de } WO_3}{231,85 \text{ g de } WO_3} * \frac{1 \text{ mol de } H_2WO_4}{1 \text{ mol de } WO_3} \\ * \frac{1 \text{ mol de } WO_4^{2-}}{1 \text{ mol de } H_2WO_4} * \frac{1 \text{ mol de } Na_2WO_4}{1 \text{ mol de } WO_4^{2-}} * \frac{1 \text{ mol de } Na_2WO_4 \cdot 2H_2O}{1 \text{ mol de } Na_2WO_4} \\ * \frac{283,85 \text{ de } Na_2WO_4 \cdot 2H_2O}{1 \text{ mol de } Na_2WO_4 \cdot 2H_2O} = 0,1224 \text{ g de } Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$$

Disolver 0,1224 g de Na₂WO₄ · 2H₂O en agua destilada y diluir en 100 mL.

3.2.1.1.2. SOLUCIÓN INTERMEDIA DE 100 ppm DE WO₃

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

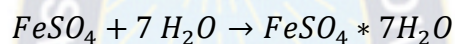
$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ ppm} * 100 \text{ mL}}{1000 \text{ ppm}}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

Tomar una alícuota de 10 mL de la solución patrón de 1000 ppm de WO₃ y diluir en un matraz aforado de 100 mL y luego mezclar bien.

3.2.1.1.3. SOLUCIÓN DE SULFATO FERROSO 0,30 M



$$100 \text{ mL} * \frac{0,30 \text{ mol de } FeSO_4}{1000 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol de } FeSO_4 * 7H_2O}{1 \text{ mol de } FeSO_4} * \frac{277,913 \text{ g } FeSO_4 * 7H_2O}{1 \text{ mol de } FeSO_4 * 7H_2O} = 8,3374 \text{ g de } FeSO_4 * 7H_2O$$

Disolver 8,3374 g de FeSO₄*7H₂O en 50 mL de agua destilada y añadir 5 ml de ácido sulfúrico concentrado mezclar y enfriar. Transferir a un matraz de 100 mL, aforar con agua destilada.

3.2.1.1.4. SOLUCIÓN DE CLORURO ESTANNOSO 0,50 M

$$250 \text{ mL} * \frac{0,50 \text{ mol de } SnCl_2}{1000 \text{ mL}} * \frac{189,71 \text{ g de } SnCl_2}{1 \text{ mol de } SnCl_2} = 23,7137 \text{ g de } SnCl_2$$

Disolver 23,7137 g de SnCl₂ en 25 ml de ácido clorhídrico, enfriar. Transferir a un matraz aforado de 250 mL.

3.2.1.1.5. SOLUCIÓN DE TIOCIANATO DE POTASIO 1,00 M

$$250 \text{ mL} * \frac{1,00 \text{ mol de KSCN}}{1000 \text{ mL}} * \frac{97 \text{ g de KSCN}}{1 \text{ mol de KSCN}} = 24,2500 \text{ g de KSCN}$$

Disolver 24,2500 g de tiocianato de potasio en 50 mL de agua. Transferir a un matraz de 250 mL, aforar con agua y mezclar bien.

3.2.1.2. DESCRIPCIÓN PRELIMINAR DE LA MUESTRA

La muestra de referencia (Foto N°1) se obtuvo de la Empresa Kenna Metal, la cual ya fue analizada por la empresa, esta muestra proviene de la Cooperativa Minera de Tasna ubicada en la ciudad de Potosí.

Foto N° 1: Muestra de referencia mineral de wolfram



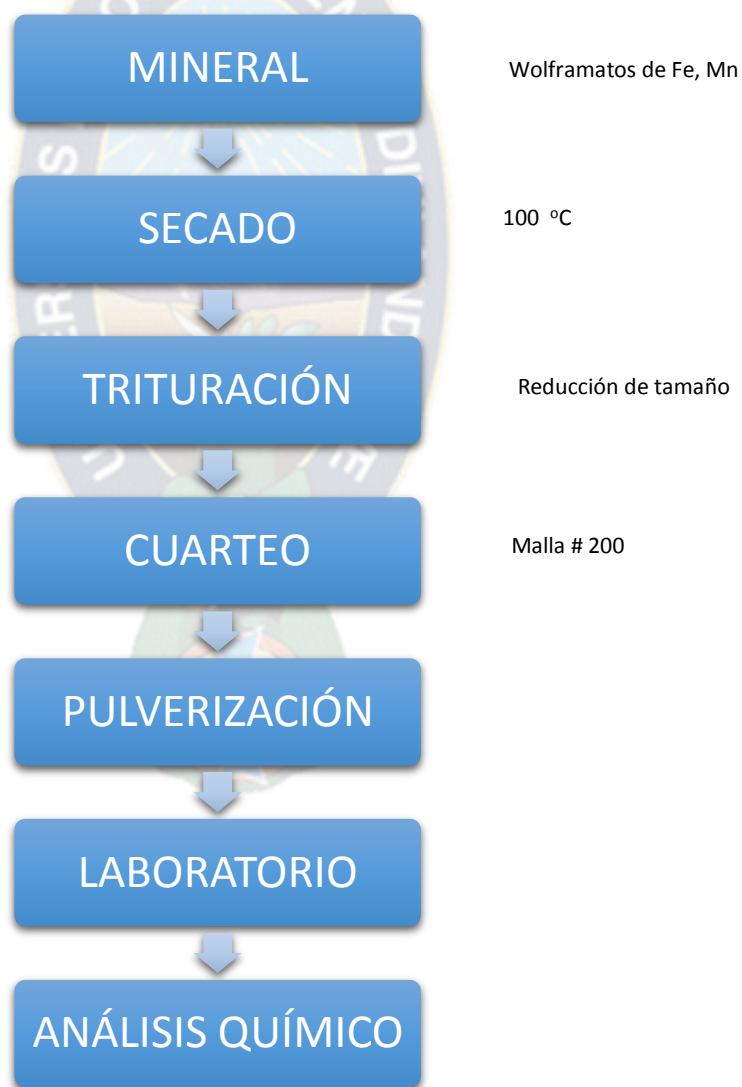
Fuente: Elaboración propia

3.2.1.3. PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LA MUESTRA

3.2.1.3.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La preparación de las muestras de Wolframita de (FeWO_4 , MnWO_4) se realizó con la finalidad de obtener muestras representativas para su posterior análisis químico según el siguiente flujograma:

Figura 11: Preparación de la muestra

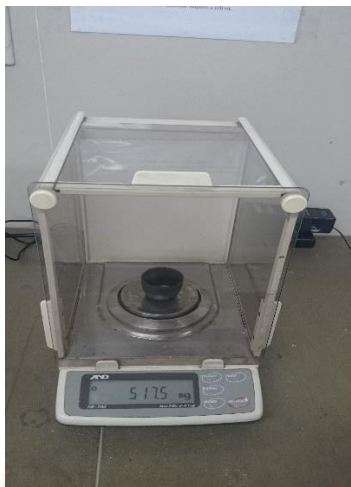


Fuente: Elaboración propia

3.2.1.3.2. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

- 1) Pesar 0,5 g con precisión y transferir a un crisol de hierro (Foto N°2).
- 2) Pesar entre 5 g de peróxido de sodio y 3 g de carbonato de sodio transferir a un crisol y mezclar bien (Foto N°3).
- 3) Fundir sobre una llama fuerte, y entonces calentar por 7 minutos. Enfriar (Foto N°4)
- 4) Preparar también un blanco en paralelo por fusión de 5,0g de peróxido de sodio y 3 g de carbonato de sodio.
- 5) Colocar el crisol en un vaso de 400 mL y cubrir con un vidrio de reloj. Aumentar 50 mL de agua fría (Foto N°5).
- 6) Colocar el vaso en la plancha y dejar por 15 minutos. (No precisa hervir). Enfriar (Foto N°6)
- 7) Retirar el crisol, lavar bien. Verificar que toda la muestra haya sido transferida a un vaso.
- 8) Transferir a un matraz de 100 mL aforar con agua y dejar en reposo de un día para otro. Pipetear una alícuota de solución sobre nadante de 2 mL a un matraz de 50 mL. Aumentar.
 - 2 mL de solución de sulfato ferroso.
 - 7,5 mL de solución de cloruro estannoso.
 - 20 mL de ácido clorhídrico concentrado.
- 9) Agitar bien después de cada adición. Tapar los matraces y dejar en reposo por dos horas.
- 10) Aumentar 5 mL de solución de tiocianato de sodio, aforar con agua y homogeneizar bien. Efectuar lectura.

Foto N° 2: Muestra pesada



Fuente: Elaboración propia

Foto N° 3: Muestra con peróxido de sodio y carbonato de sodio



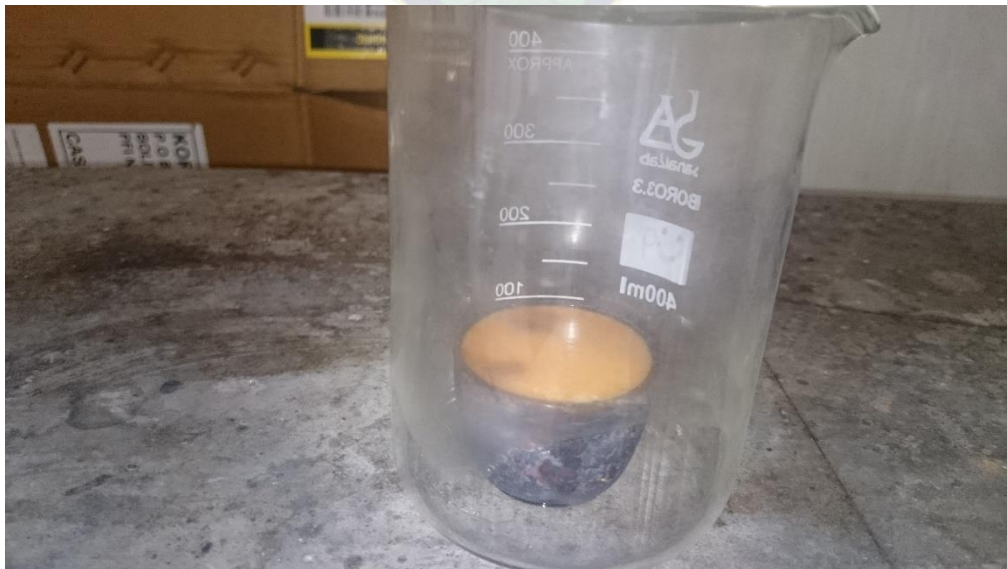
Fuente: Elaboración propia

Foto N° 4: Muestra fundida color rojo-cereza



Fuente: Elaboración propia

Foto N° 5: Disolución de la masa fundida



Fuente: Elaboración propia

Foto N° 6: Muestra decantada



Fuente: Elaboración propia

El tratamiento de la muestra, del mineral que tiene wolframatos de hierro y manganeso se seguirán los siguientes pasos como se muestra en la figura:

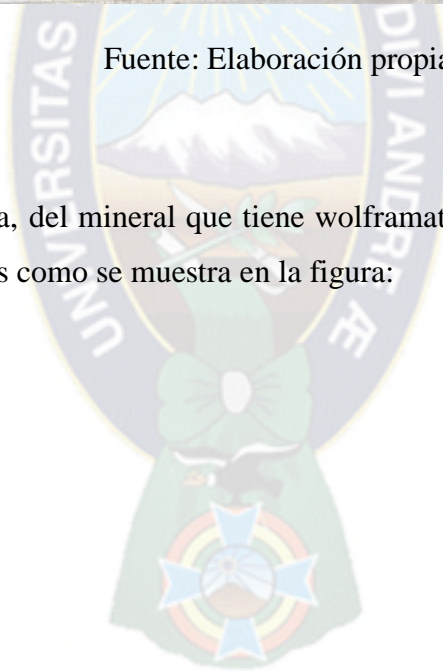
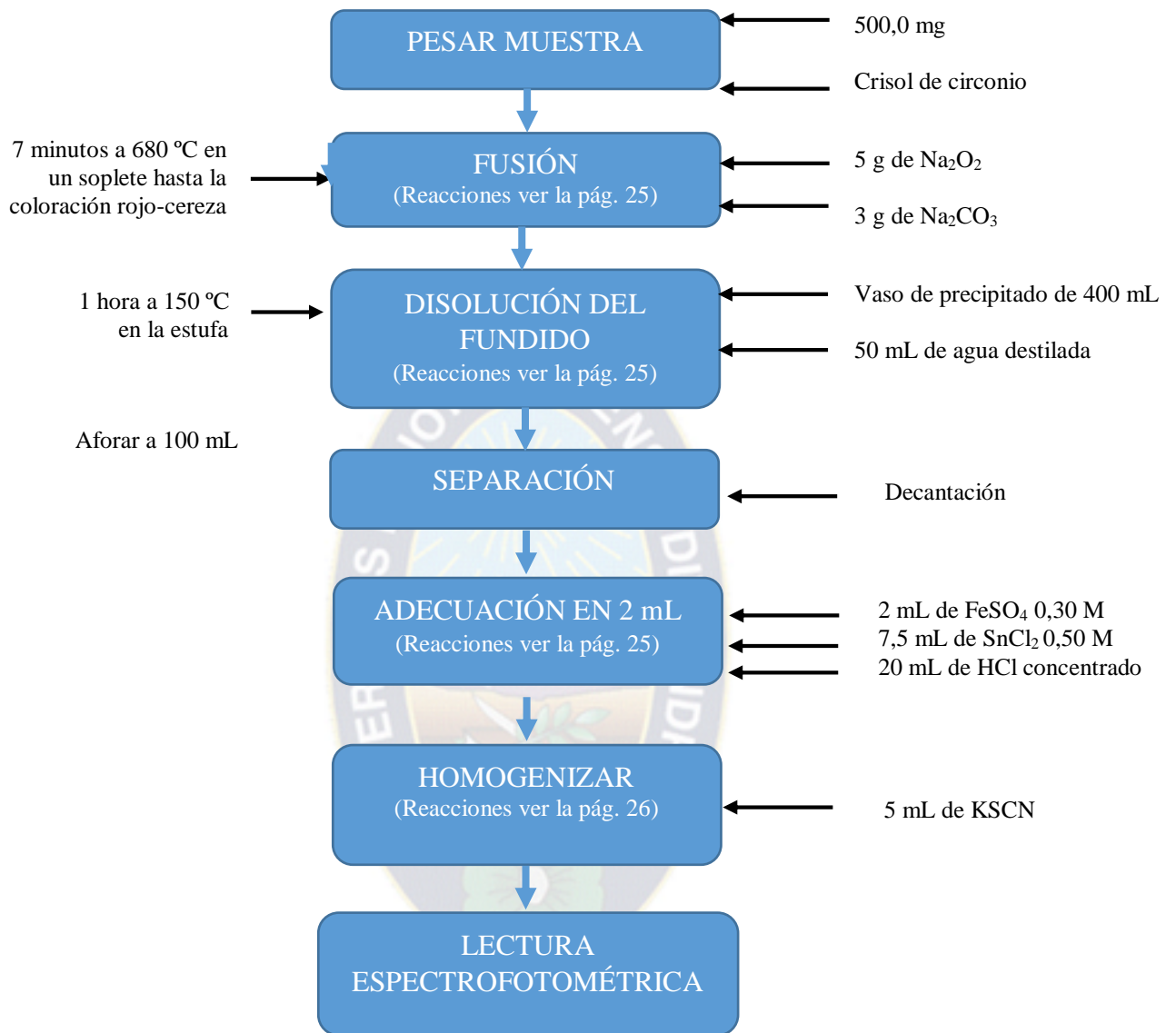


Figura 12: Tratamiento de la muestra



Fuente: Elaboración propia

3.2.1.4. PREPARACIÓN DE LOS PATRONES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

- a. A partir de la solución de wolfram conteniendo 100 ppm WO_3 , pipetear alícuota a matraces de 50 mL, conforme instrucciones en la tabla siguiente:

Tabla nº 4 Concentraciones de la solución patrón

Solución intermedia de 100 ppm de WO_3 volumen ml.	Aumentar este volumen de solución Blanco	Aumentar Sulfato Ferroso	Aumentar Cloruro Estannoso	Aumentar HCl concentrado	Patrón WO_3
1	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	2 ppm
2	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	4 ppm
3	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	6 ppm
4	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	8 ppm
5	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	10 ppm

Fuente: Elaboración propia

Agitar bien después de cada adición.

- b. Agitar bien después de cada adición. Tapar los matraces y dejar en reposo por 2 horas.
- c. Aumentar 5 ml de solución de tiocianato de sodio, aforar con agua y homogeneizar bien. Efectuar lectura

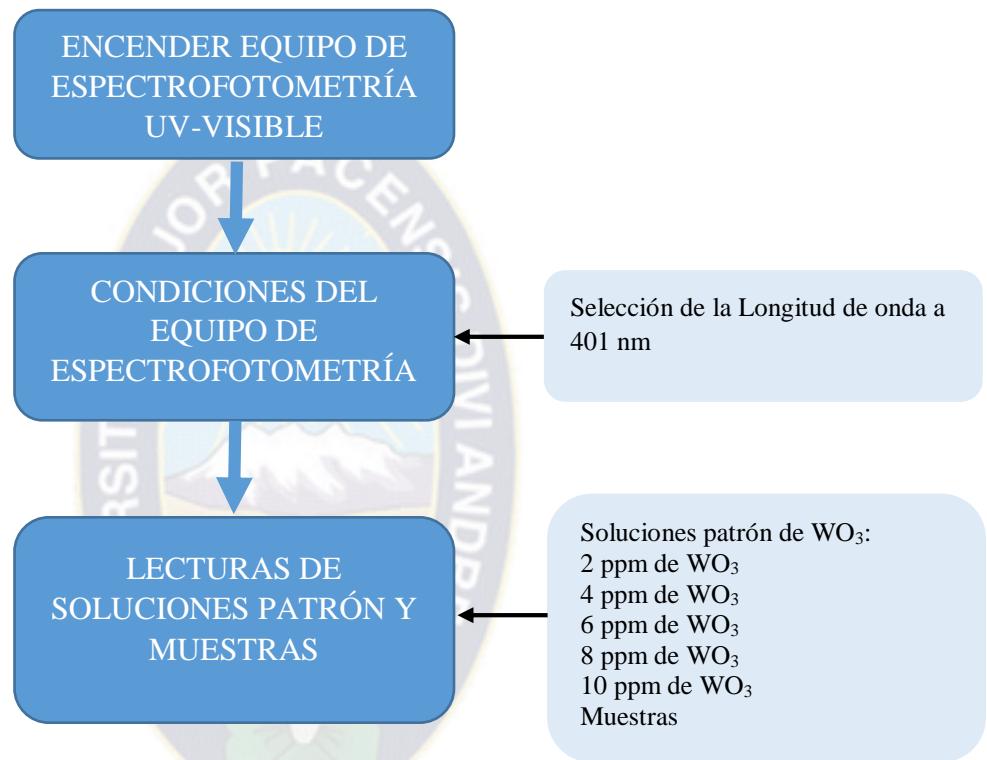
3.2.1.5. ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV- VISIBLE

El análisis instrumental de la muestra se realizó en el equipo de espectrometría UV-Visible SCHIMADZU de la Carrera de Química Industrial.

3.2.1.5.1. MEDICIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

La medición se realizó de la siguiente manera como muestra la figura:

Figura 13: Medición por espectrofotometría UV-Visible



Fuente: Elaboración propia

Foto N° 7: Encendido del Equipo



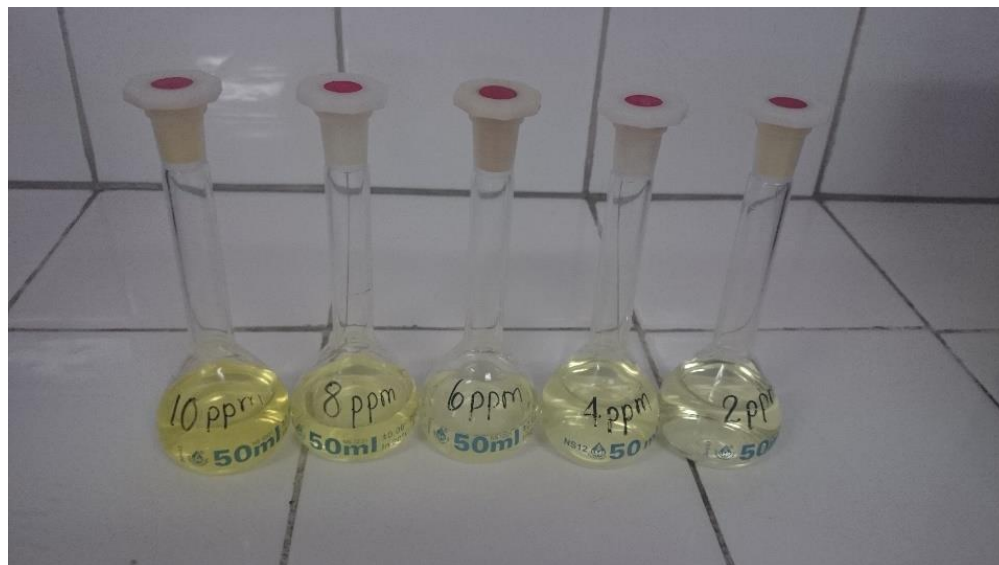
Fuente: Elaboración propia

Foto N° 8: Selección de la Longitud de Onda



Fuente: Elaboración propia

Foto N° 9: Lecturas de la curva patrón



Fuente: Elaboración propia

Foto N° 10: Lecturas de las muestras



Fuente: Elaboración propia

3.2.2. VERIFICACIÓN DE LA LEY DE LAMBERT- BEER

A partir de la solución de wolfram conteniendo 1000 ppm WO_3 , pipetear alícuota a matraces de 50 ml, conforme instrucciones en la tabla siguiente:

Tabla n° 5 Concentraciones de la solución patrón

Solución de 1000 ppm de WO_3 volumen mL	Aumentar este volumen de solución Blanco	Aumentar Sulfato Ferroso	Aumentar Cloruro Estannoso	Aumentar HCl concentrado	Patrón WO_3
1	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	20 ppm
2	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	40 ppm
3	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	60 ppm
4	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	80 ppm
5	10 mL	2 mL	7,5 mL	20 mL	100 ppm

Fuente: Elaboración propia

Agitar bien después de cada adición.

- a. Agitar bien después de cada adición. Tapar los matraces y dejar en reposo por 2 horas.
- b. Aumentar 5 ml de solución de tiocianato de sodio, aforar con agua y homogeneizar bien. Efectuar lectura.



CAPÍTULO IV

4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1. MEDICIÓN DE WO_3 POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

Una vez realizadas las lecturas en el equipo de Espectrofotometría UV- Visible, los resultados obtenidos se expresan en ppm. Es decir en mg/L, del analito en estudio y el cálculo final en porcentaje para el WO_3 .

4.1.1. CURVA DE CALIBRACIÓN

Después de haberse efectuado 6 curvas de calibración, se eligió aquella que tiene un mayor valor de coeficiente de correlación ($r = 0,9999$).

En la siguiente tabla se tiene las lecturas obtenidas de las soluciones patrón:

Tabla N° 6 Resultados de las lecturas de las absorbancias

Concentración en ppm de WO_3	Absorbancia
2	0,096
4	0,178
6	0,261
8	0,343
10	0,426

Fuente: Elaboración propia

Donde por regresión lineal se obtiene los siguientes resultados de la siguiente tabla:

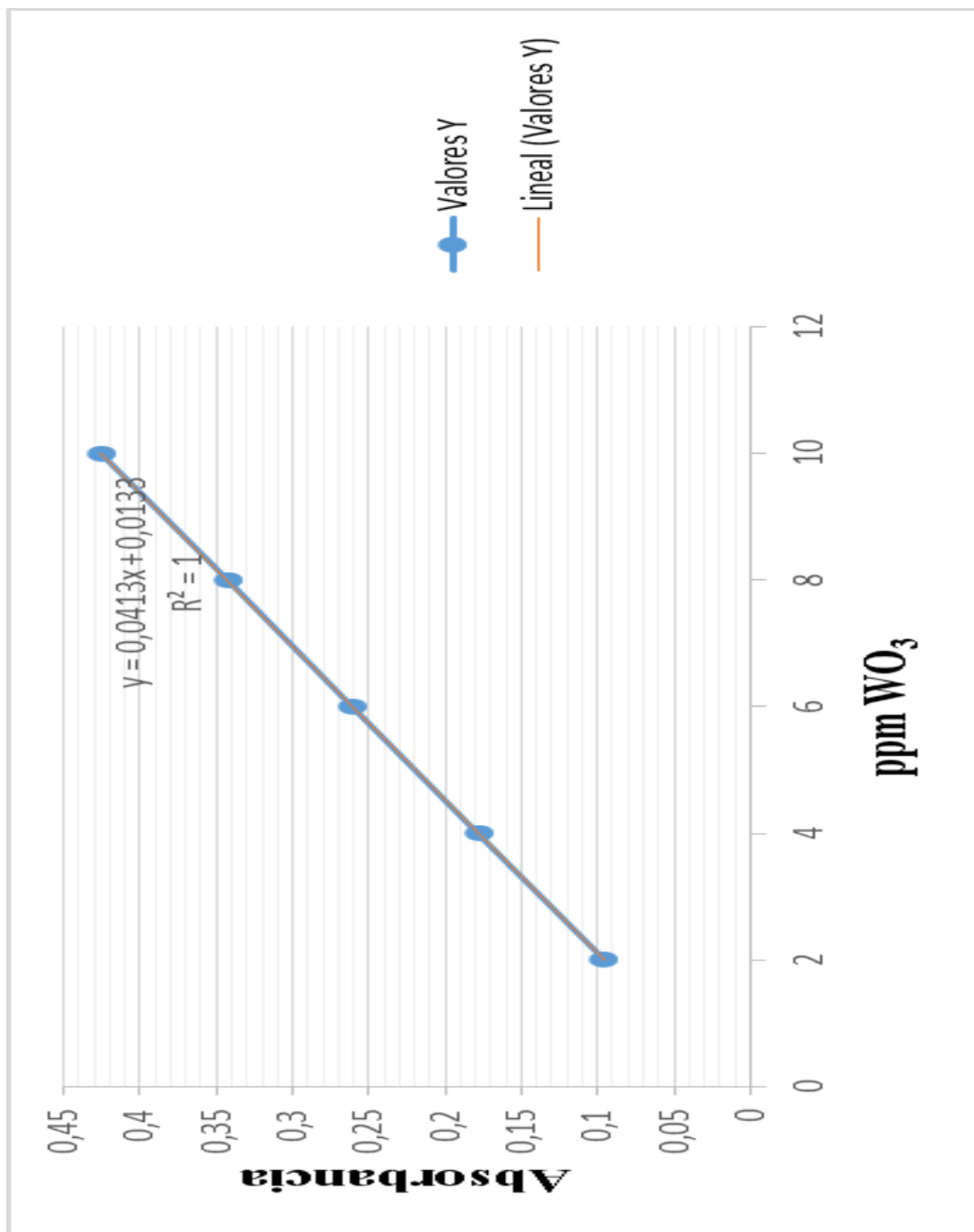
Tabla N° 7 Resultados por regresión lineal

a	0,0133
b	0,0412
r	0,999997

Fuente: Elaboración propia

La siguiente es la gráfica de concentración (ppm WO₃) vs absorbancias:

Gráfica 1: Concentración VS Absorbancia



Fuente: Elaboración propia

En la siguiente tabla se detallan los resultados de las lecturas de las absorbancias de las tres diferentes muestras; de cada muestra se toman 5 masas próximas entre sí. Dando un total de 15 análisis.

Tabla N° 8 Absorbancias de las muestras

	Número de muestra	Absorbancia
MUESTRA N° 1	1	0,202
	2	0,201
	3	0,234
	4	0,207
	5	0,208
MUESTRA N° 2	1	0,319
	2	0,323
	3	0,328
	4	0,328
	5	0,323
MUESTRA N° 3	1	0,454
	2	0,458
	3	0,460
	4	0,461
	5	0,459

Fuente: Elaboración propia

4.1.2. CÁLCULOS

Con los datos de la curva patrón se obtiene la ecuación de la recta:

$$A = b[C] + a \dots \dots \dots (E - 1)$$

Donde:

A = absorbancia

b = pendiente de la recta

C = concentración

a = ordenada en el origen

De la cual para determinar la concentración de las muestras se utilizó la siguiente ecuación:

$$[C] = \frac{A - a}{b} \dots \dots \dots (E - 2)$$

Para determinar el porcentaje de %WO₃ utilizaremos la siguiente ecuación:

$$\%WO_3 = \frac{\text{ppm de la solución}}{m_m} \times 250 \dots \dots \dots (E - 3)$$

Se efectuó los cálculos respectivos y los resultados se presentan en las siguientes tablas para cada muestra:

Muestra N°1

Tabla N° 9 Resultados de la Muestra N°1

N° de muestra	ppm de la solución	Masa de la muestra (mg)	% WO ₃
1	4,5745	507,7	2,25
2	4,5503	501,1	2,27
3	5,3503	590,1	2,26
4	4,6957	514,6	2,28
5	4,7200	515,4	2,29
PROMEDIO			2,27

Fuente: Elaboración Propia

Muestra N° 2

Tabla N° 10 Resultados de la Muestra N°2

N° de muestra	ppm de la solución	Masa de la muestra (mg)	% WO ₃
1	7,4104	500,7	3.70
2	7,5099	502,0	3.74
3	7,6334	513,0	3.72
4	7,6386	510,6	3.74
5	7,5210	501,4	3.75
PROMEDIO			3.73

Fuente: Elaboración Propia

Muestra N° 3

Tabla N° 11 Resultados de la Muestra N°3

N° de muestra	ppm de la solución	Masa de la muestra (mg)	% WO ₃
1	10,6842	500,2	5.14
2	10,7800	502,8	5.16
3	10,8332	503,4	5.13
4	10,8508	506,1	5.14
5	10,8177	505,5	5.15
PROMEDIO			5.14

Fuente: Elaboración Propia

Cálculos de la desviación estándar relativa de las muestras.

Tabla N° 12 Tratamiento de datos para determinar la desviación estándar absoluta

MUESTRA N° 1			
N°	x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1	2,25	0,02	0,0004
2	2,27	0,00	0,0000
3	2,26	0,01	0,0001
4	2,28	0,01	0,0001
5	2,29	0,02	0,0004
Σ	11,35	0,06	0,0010

MUESTRA N° 2			
1	3,70	0,03	0,0009
2	3,74	0,01	0,0001
3	3,72	0,01	0,0001
4	3,74	0,01	0,0001
5	3,75	0,02	0,0004
Σ	18,65	0,08	0,0016
MUESTRA N° 3			
1	5,14	0,00	0,0000
2	5,16	0,02	0,0004
3	5,13	0,01	0,0001
4	5,14	0,00	0,0000
5	5,15	0,01	0,0001
Σ	25,72	0,05	0,0006

Fuente: Elaboración propia

Para el cálculo de la desviación estándar absoluta se tomó en cuenta la siguiente ecuación:

$$S_{\%WO_3} = \sqrt{\frac{\sum(|x_i - \bar{x}|)^2}{n - 1}} \dots \dots \dots (E - 4)$$

Para la muestra 1:

$$S_{\%WO_3} = \sqrt{\frac{\sum(|x_i - \bar{x}|)^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,0010}{5 - 1}} = 0,0158$$

Para la muestra 2:

$$S_{\%WO_3} = \sqrt{\frac{\sum(|x_i - \bar{x}|)^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,0016}{5 - 1}} = 0,0200$$

Para la muestra 3:

$$S_{\%WO_3} = \sqrt{\frac{\sum(|x_i - \bar{x}|)^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,0006}{5 - 1}} = 0,0122$$

Para determinar el porcentaje del WO_3 ; se empleó la siguiente ecuación:

$$x_v = \bar{x} \pm S_{\%WO_3} \dots \dots \dots (E - 5)$$

En la siguiente tabla se detallan los resultados obtenidos más su respectiva incertidumbre:

Tabla 13: Resultados de análisis por espectrofotometría UV – Visible

Resultado en % de WO ₃	
Muestra 1	2,23 ± 0,02
Muestra 2	3,73 ± 0,02
Muestra 3	5,14 ± 0,01

Fuente: Elaboración propia

Para el cálculo de la desviación estándar relativa se tomó en cuenta la siguiente ecuación:

$$\%S_{\%WO_3} = \frac{S_{abs}}{\bar{x}} \times 100\% \dots \dots \dots (E - 6)$$

Para la muestra 1:

$$\%S_{\%WO_3} = \frac{S_{abs}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0,0158}{2,27} \times 100\% = 0,70\%$$

Para la muestra 2:

$$\%S_{\%WO_3} = \frac{S_{abs}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0,0200}{3,73} \times 100\% = 0,54\%$$

Para la muestra 3:

$$\%S_{\%WO_3} = \frac{S_{abs}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0,0122}{5,14} \times 100\% = 0,24\%$$

En la siguiente tabla se detallan los resultados de las desviaciones estándar relativas:

Tabla N°14 Resultados de las desviaciones estándar relativas

Desviación estándar relativa	
Muestra 1	0,70 %
Muestra 2	0,54 %
Muestra 3	0,24 %

Fuente: Elaboración propia

Estos resultados comparados con $\pm 10\%$ (% permitido en análisis químico) son muy pequeños, lo cual significa que los análisis han sido bien realizados.

4.1.3. VERIFICACIÓN DE LA LEY DE LAMBERT-BEER

En la siguiente tabla se encuentran los resultados obtenidos de las lecturas de los patrones más concentrados:

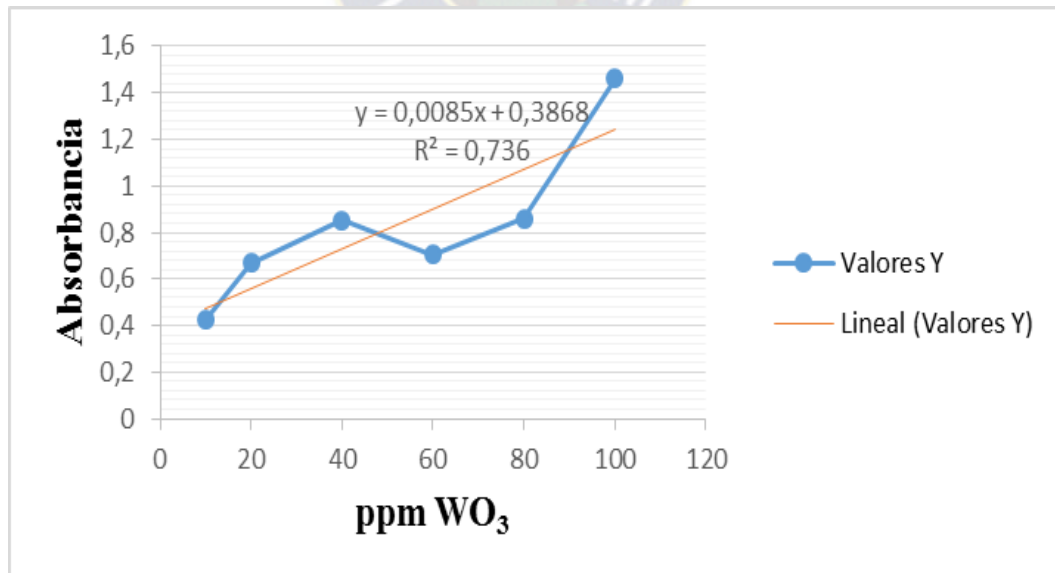
Tabla N°15 Resultados de las lecturas de las absorbancias

Concentración en ppm de WO ₃	Absorbancia
10	0,423
20	0,670
40	0,852
60	0,706
80	0,860
100	1.459

Fuente: Elaboración propia

La siguiente es la gráfica de concentración (ppm WO₃) vs absorbancias:

Gráfica 2: Concentración VS Absorbancia



Fuente: Elaboración propio

Con los anteriores datos de rango (de 0 – 100 ppm WO_3), se verifica que no cumple la Ley de Beer ya que la curva no da una recta lineal. Por tanto, la curva óptima va de 0 – 10 ppm WO_3 .

4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Una vez concluido con la parte experimental y presentación de resultados, podemos analizar dichos resultados.

Nota.- Para realizar los análisis mencionados se trabajó con muestras de referencia mineral de baja ley con **valores conocidos** que fueron analizados por el método gravimétrico, cuyos valores son detallados en la siguiente tabla:

Tabla 16: Valores del mineral de referencia

	Valor asignado
Muestra 1	2,24 % de WO_3
Muestra 2	3,72 % de WO_3
Muestra 3	5,12 % de WO_3

Fuente: Empresa Kenna Metal/Laboratorio químico

En la siguiente tabla se hace una comparación entre los resultados obtenidos primero por gravimetría y en el segundo por espectrofotometría UV-Visible:

Tabla 17: Resultados de comparación de resultados

	Resultado en % de WO_3 (Gravimétrico)	Resultado en % de WO_3 (espectrofotometría)
Muestra 1	2,24	2,23
Muestra 2	2,72	3,73
Muestra 3	5,12	5,14

Fuente: Elaboración propia

Analizando los resultados obtenidos de la tabla N° 17 se ve que la diferencia entre ambos métodos se acerca entre los resultados ya que en cada muestra se observa una diferencia del 0,01% con respecto a la concentración de WO_3 .

Se observa que existe una relación de métodos, ambos son confiables, y a que los resultados se acercan entre sí.

En el análisis gravimétrico, se obtiene resultados más bajos debido a que el tratamiento de donde la muestra la disolución por vía ácida no es completa. Este error es muy frecuente en el análisis gravimétrico. Mientras que en el método propuesto se obtienen resultados más altos ya que se realiza una disolución por fusión en donde la disolución es completa, por tanto el método de espectrofotometría es más efectivo que el método gravimétrico.

También se observa en la tabla N° 13 que los resultados obtenidos por el método propuesto se tienen la desviación estándar absoluta muy pequeña para el tipo de análisis que se propone.

El método solo sirve para minerales de baja ley, ya que el presente proyecto propuesto no puede ser utilizado para minerales de alta ley, debido a que observando la gráfica 2 con los resultados de la verificación de la ley de Lambert – Beer, se ve claramente que ya no tiene un comportamiento lineal lo cual arrastraría muchos errores en el momento de determinar la concentración del WO_3 , por tanto la curva patrón óptima es del rango de: 0; 2; 4; 6; 10 ppm.



CAPÍTULO

V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

Después de haber realizado un análisis de los resultados obtenidos podemos concluir que:

- ✓ El análisis propuesto en el presente proyecto es confiable y se puede aplicar a cualquier mineral de baja ley, debido a que el método instrumental es más efectivo en comparación con el método gravimétrico.
- ✓ Además el método propuesto permite realizar el análisis en un tiempo mucho más breve, que el que se realiza por gravimetría que dura aproximadamente unos 4 días y mientras el presente proyecto disminuye a 8 horas de trabajo.
- ✓ Los resultados obtenidos de las desviaciones estándar relativas (Tabla N° 14), muestran claramente que son muy pequeñas menor al $\pm 10\%$. Esto quiere decir que el método propuesto del análisis de wolfram por espectrofotometría UV-Visible es preciso ya que se observa que la dispersiones de los resultados son pequeñas.

5.2. RECOMENDACIONES

Se debe tomar en cuenta las siguientes recomendaciones para no tener errores al momento de realizar el método:

- ✓ Después de la fusión de la muestra se debe esperar 2 horas para que logre la reacción completa y se llegue al equilibrio de la reacción.
- ✓ Se debe tener mucho cuidado al momento de fundir la muestra ya que se debe agitar constantemente pero sin perder ni derramar la solución rojo-cereza.

BIBLIOGRAFÍA

- Armando Ergueta Arana (1976) “La riqueza minera en Bolivia”.
- Artur Vogel “Análisis Cualitativo”
- Gilbert H. Ayres (2003) “Análisis Químico Cuantitativo”.
- Salomón Rivas y Federico Ahlfeld (2009) “Los minerales de Bolivia y sus parajes”.
- Skoog D. A. James; Holler F. (1998) “Principios de Análisis Instrumental”



ANEXOS

Foto N° 11: Espectrofotómetro UV-VISIBLE



Fuente: Elaboración propio

Foto N° 12: Plancha de calentamiento FISATOM



Fuente: Elaboración propio

Foto N° 13: Balanza analítica AND HR Cap. 210 g.



Fuente: Elaboración propio