

DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS PARA EL CONTROL DE LA PRODUCCIÓN Y LA EXPORTACIÓN DE MINERALES DE ZEOLITAS

Guillermo Cilano Campos⁽¹⁾, José Antonio Alonso Pérez⁽¹⁾, Aida Alvarez Alonso⁽²⁾, Manuel Alvarez Prieto⁽³⁾, Natalia Vega Sánchez⁽⁴⁾

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, (CIPIMM), Geominsal, Minbas, Cuba, Código Postal 10800 Habana 8, cilano@cipimm.minbas.cu

(2) Grupo Empresarial Geominsal, MINBAS, aida@gms.minbas.cu

(3) Instituto de Materiales y Reactivos, IMRE, Universidad de La Habana, malvarez@imre.oc.uh.cu

(4) Laboratorio Central de Minerales, LACEMI, Cuba, natalia@lacemi.cu

RESUMEN

A partir de la evaluación científico-técnica de la realidad actual que se presenta durante la comercialización de las zeolitas naturales cubanas en cuanto a sus usos y principales especificaciones de calidad, se desarrollaron cinco métodos analíticos para el control de la calidad durante la producción y exportación:

- Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico Total.
- Determinación del contenido de zeolitas, arcilla y calcita mediante Análisis Térmico Diferencial.
- Determinación del contenido de zeolitas mediante Difracción de Rayos-X.
- Determinación del contenido de mercurio. Método de espectrometría de absorción atómica mediante vapores fríos.
- Determinación arsénico, cadmio y plomo mediante ICP-AES.

Posteriormente, estos métodos y la propuesta de las especificaciones de las zeolitas fueron editados como anteproyectos de normas cubanas y se sometieron al proceso establecido por la Oficina Nacional de Normalización para su aprobación final como Normas Cubanas. Para ello, los anteproyectos fueron discutidos, analizados y aprobados por el Comité Técnico de Normalización No. 101 "Minerales y Minería", responsabilizado como el grupo rector de la normalización a nivel nacional para este producto entre otros. Se presentó además, una forma de vincular los métodos elaborados, a los diagramas de control analítico de las empresas productoras y a los contratos de compra venta utilizados por la empresas exportadoras.

ABSTRACT

Based on the scientific-technical evaluation of nowadays reality that emerges during the commercialization of the Cuban natural zeolites regarding their uses and main quality specifications, five analytical methods were developed for quality control during their production and export.

- Determination of the Total Cationic Exchange Capacity.
- Determination of the content of zeolites, clay and calcite through the Differential Thermal Analysis.
- Determination of the content of zeolites through X-Ray Diffraction.
- Determination of the mercury content. Method of Atomic Absorption Spectrometry with cold vapors.
- Determination of arsenic, cadmium and lead through ICP-AES.

Afterwards, these methods and the proposal of specifications of the zeolites were edited as pre-projects of Cuban Standards and submitted to the process established by the National Bureau of Standards to be approved as Cuban Standards. To achieve it, the pre-projects were discussed, analyzed and approved by the Technical Committee of Standardization No. 101 "Minerals and Mining", responsible as ruling group for standardization at national level for this product among others. Besides, a way to link the methods to the diagrams of analytical control of the production enterprises and to the buying-selling contracts of the exporting enterprises were also presented.

INTRODUCCIÓN

Cuba posee en la actualidad más de 20 yacimientos de zeolitas naturales con importantes reservas industriales, por lo que está entre los primeros países del mundo. Es un mineral constituido fundamentalmente por alúmina-silicatos hidratados de los cationes alcalinos y alcalinos térreos que forman una red cristalina tetraédrica. Esta red tiene la particularidad de tener sus poros o espacios intermoleculares enlazados formando canales, lo cual le permite ganar y ceder agua reversiblemente e intercambiar los cationes componentes de su estructura sin alterar ésta. Es por esto que sus múltiples aplicaciones dependen básicamente de dos de sus propiedades más importantes: la adsorción y el intercambio iónico.

En la actualidad existe una gama muy amplia de productos derivados de las zeolitas naturales que sustentan una alta calidad, por lo que para mantenerse en el mercado internacional, resulta imprescindible superar las expectativas de los clientes más exigentes. Los yacimientos y áreas perspectivas garantizan la obtención de diferentes productos por varios años. De acuerdo a los planes futuros de venta deben exportarse más de 25 000 toneladas de productos derivados de las zeolitas naturales (Fertisol, Zoad y Zook) a importantes clientes de Brasil, Canadá, Colombia, Italia, Guatemala y España, lo cual representará un ingreso considerable para el país.

Además, los países del primer mundo imponen cada día con mayor intensidad, las llamadas barreras comerciales a los productos de los países en vías de desarrollo. Esto obliga a que las producciones deban cumplir las más estrictas especificaciones de calidad que definan los usos a que van a ser destinadas, de manera que puedan estar al nivel de los principales competidores mundiales.

Una vía para lograr esto es tratar de alcanzar la certificación de los sistemas de gestión de calidad de las empresas productoras y/o de los productos, de manera que queden reconocidos legal e internacionalmente. En este sentido se viene trabajando en el sector minero desde hace varios años.

Para ello, fue constituido por la Oficina Nacional de Normalización (ONN) y el Ministerio de la Industria Básica (MINBAS), el Comité Técnico de Normalización CTN 101 "Minerales y Minería" que se ha encargado de la elaboración de normas cubanas de especificaciones y de ensayos para tres objetivos fundamentales: la sal, los minerales industriales y los productos finales de la industria del níquel. La última de estas actividades pasó unos años más tarde para el CTN No.111 "Níquel, Cobalto y Cromo" el cual continuó con la elaboración y aprobación de algunas de las normas iniciadas. Desde la creación de ambos CTN, se ha trabajado arduamente en la elaboración de las normas cubanas de especificaciones y de ensayos de los productos sal grado alimentario, óxidos y sulfuros de níquel, zeolitas, arenas cuarzosas, carbón activado, carbonato de calcio y las bentonitas.

Las empresas productoras de zeolita del país en la actualidad disponen de un diagrama de control analítico donde están definidos los puntos del proceso productivo donde es necesario llevar a cabo el muestreo, los ensayos que deben realizarse y las normas o procedimientos correspondientes. Esto constituye un requisito indispensable del control de la calidad de la producción. Para ello, disponen de pequeños laboratorios centrales que ejecutan los ensayos más simples de granulometría y humedad, y de otros ubicados en las empresas en los que se ejecutan los otros ensayos de mayor complejidad.

En los laboratorios de las empresas y en los laboratorios de control aduanero para la certificación de la exportación, se controla la calidad de la zeolita mediante procedimientos analíticos, tales como, peso volumétrico, punto de fusión, composición química, densidad aparente, pH, absorción y

la capacidad de intercambio catiónico por elementos (CICE). Estos procedimientos no tienen relación alguna con las necesidades de los clientes nacionales y extranjeros ni con las especificaciones establecidas en la norma empresarial.

Existe una norma de especificaciones de carácter empresarial en la que se definen como tales, la capacidad de intercambio catiónico total (CICT) y los contenidos de zeolita y de los elementos nocivos. En la misma están como referencias los ensayos para estas determinaciones, los cuales constituyen normas ramales de la industria básica que no resultan idóneos para los usos previstos o no satisfacen los requisitos de calidad esperados por los clientes.

Debido a estas contradicciones, el CTN 101 (en el que están representados todas las empresas productoras del país, la empresa exportadora y los clientes nacionales) acordó por consenso desarrollar nuevos procedimientos analíticos con la calidad requerida para que pudieran convertirse en normas cubanas. También acordó establecer como únicas y estrictamente necesarias las siguientes especificaciones:

- Capacidad de intercambio catiónico total (CICT)
- Contenido de zeolita total.
- Contenido de elementos nocivos (para el caso de su empleo en la salud y la nutrición humana y animal)
- Granulometría

El objeto de estudio es el conjunto de procedimientos analíticos para el control de la calidad durante la producción y la exportación de los minerales de zeolitas. El objetivo general, es validar procedimientos analíticos para evaluar la calidad durante la producción y la exportación de estos minerales, con el interés de establecerlos como normas cubanas. Los objetivos específicos son:

- 1. Validar los procedimientos analíticos para la determinación de la CICT, el contenido de zeolita y los elementos nocivos.**
- 2. Elaborar las correspondientes normas cubanas a partir de estos procedimientos elaborados.**

A pesar de la existencia en el mundo de importantes y numerosos yacimientos de zeolitas, no existe ninguna norma nacional, regional o internacional que pudiera servir de base para la elaboración de los correspondientes procedimientos analíticos. La industria cubana dispone de una norma obligatoria de carácter empresarial (NEIB 1360-31:2003), en la que no se definen los intervalos o límites de concentraciones de los elementos nocivos, de la CICT y del contenido de zeolita, sino que aparece un valor típico para cada uno de ellos. Además, en la misma, se recomienda un ensayo empírico y de campo para la determinación del contenido de zeolita mediante calores de inmersión. Por último, se declara la composición química, lo cual resulta innecesario de acuerdo a las especificaciones aprobadas para los contratos comerciales. En dicha norma se hace referencia a normas de carácter ramal de la industria básica para la preparación de muestras para ensayos de laboratorio (NRIB 1132), para el ensayo de la CICT (NRIB 1135), para determinar el contenido de zeolitas (NRIB 525) y para la determinación de los elementos nocivos (NRIB 1133). Todos estos ensayos se encuentran totalmente desactualizados y no resultan idóneos para los fines propuestos, hecho este que fue dado a conocer hace algunos años (Cilano y Alvarez, 2000).

Con respecto a la norma de preparación de muestras para los ensayos de laboratorios (NRIB 1132), el fundamento y el procedimiento de la división de partículas hasta la obtención final de las muestras para los distintos tipos de ensayo, son ambos correctos. No obstante, en el esquema de preparación expuesto en su Anexo A, aparece que una de las fracciones obtenidas se utiliza para la estimación del contenido de zeolita por un método totalmente empírico y basado en la diferencia de

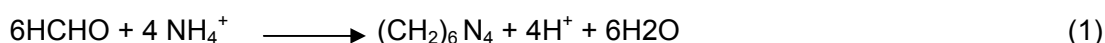
temperatura (ΔT) que se observa al poner en contacto con el agua una porción de ensayo calentada a 400°C. Era preciso eliminar esta vía de análisis del Anexo y en su lugar sustituirla por algún otro procedimiento conceptualmente cuantitativo, tal como la difracción de rayos -X (DRX) y/o el análisis térmico diferencial (ATD).

El ensayo de CICT se realiza tradicionalmente, mediante la lixiviación del mineral en un tiempo dado en una disolución de una sal de sodio, potasio, amonio o de bario, de manera que todos los iones intercambiables de la red cristalina se sustituyan por los de la disolución lixivante. Es expresada como la cantidad de miliequivalentes intercambiables por cada 100 gramos de mineral y determinada usualmente mediante dos vías:

1. A través de la determinación de la capacidad de intercambio catiónica por elementos (CICE), en la que son determinados los miliequivalentes de cada uno de los cationes intercambiables (normalmente Ca, Mg, Na y K) y sumados finalmente para calcular la CICT.
2. Por conversión de la zeolita a una sola de las formas catiónicas (normalmente con disoluciones lixivantes de los cloruros de sodio, potasio o bario) y posterior determinación volumétrica o espectrométrica del exceso del catión de la disolución lixivante).

En ambos casos es necesario controlar distintas variables como el tipo de catión intercambiable, la concentración de la disolución lixivante, el tiempo de agitación, la temperatura en la que es realizada la lixiviación, la granulometría del mineral, y otros. Muchos autores han publicado optimizaciones de estas variables para la estimación en suelos (Gilman, 1979; Gilman y Sumpler, 1986; Chapman, 1995) y en minerales (Kolthoff y Elving, 1961; Hudeck, 1991; Minato, 1995).

Los dos trabajos más importantes en este sentido son los de Kolthoff y Elving, 1961 y el de Minato, 1995. En el primero es utilizada una cantidad exacta de disolución lixivante de cloruro de amonio y la reacción que existe entre el formaldehído y el exceso del ion amonio para formar la hexametilentetramina y una cantidad estequiométrica de iones hidrógeno. Estos últimos son valorados con disolución patrón de hidróxido de sodio:



En la variante de Minato, se lixivia de igual manera, pero se determina el ion amonio resultante por el conocido método de Kjeldhal.

La norma ramal existente (NRIB 1135) para la determinación de la CICT utiliza el método de Kolthoff y Elving pero en condiciones no normalizadas en cuanto al tiempo de agitación (no definido) y además, no se reportan los estadígrafos de exactitud. Es por esto que se pretende en el presente trabajo estudiar el efecto de este parámetro, validar el procedimiento analítico y establecerlo finalmente como norma cubana.

La norma ramal para el ensayo del contenido de zeolita total mediante los calores de inmersión (NRIB 525), era utilizada como una prueba de campo para conocer el valor aproximado, necesitaba una muestra de referencia con el valor certificado de (ΔT), y la forma de cálculo era mediante correspondencia aritmética sin que existiera alguna dependencia de variables. Además, en el mejor de los casos, el valor obtenido dependía considerablemente de la naturaleza y composición de otras fases minerales presentes.

Las zeolitas cubanas están formadas principalmente por las fases mordenita (M) y clinoptilolita – heulandita (CH). De hecho, son las de mayor interés económico de acuerdo a las propiedades físicas y químicas que determinan los usos a que son destinadas.

Existen un gran número de aplicaciones de las técnicas de DRX y ATD para la determinación de estas fases (Karathanasis y Hajek, 1984; Minato y otros, 1984; González, 1985; Vega, 1988; Alonso y Vega, 1990; Infante de los Reyes y otros, 1991; Bish y Ming, 2001). En muchos otros trabajos, junto a las fases de zeolitas es necesario determinar otras fases acompañantes, tales como, la montmorillonita, la calcita y el cuarzo (Fiedler y Wagner, 1967; Espinosa, 1990).

En el trabajo de Infante de los Reyes y otros, 1991, se propuso un método combinado de DRX y ATD para la determinación simultánea de mordenita, heulandita-clinoptilolita, montmorillonita, calcita y cuarzo, pero eran necesarias las dos técnicas al mismo tiempo y una gran cantidad de materiales de referencia de cada una de las fases. Además, la exactitud variaba significativamente al analizar muestras similares de diferentes localidades.

Uno de los propósitos del “Simposio Internacional para las Propiedades y Utilización de las Zeolitas Naturales”, efectuado en Tokio en 1992, fue el de discutir la posibilidad de normalizar los procedimientos de investigación y las técnicas de ensayos de las zeolitas. En el siguiente simposio del mismo nombre efectuado en Sofía, Minato (1995) presentó un trabajo en que se dieron los primeros pasos para la normalización, el cual resultó considerado como uno de los principales documentos de partida para la evaluación de este tipo de mineral. En el mismo, se utilizó un método combinado de DRX y ATD donde se emplearon materiales de referencia de clinoptilolita y mordenita, y como estándar interno la fluorita. Al igual que para el trabajo de Infante, eran necesarias ambas técnicas para determinar el contenido de las fases zeolíticas.

Previamente a este trabajo, se había desarrollado en la Dirección de Caracterización de Materiales, DCM, un procedimiento técnico (Cilano, 2010a), que utilizaba un método directo de difracción de rayos X donde eran despreciadas las diferencias entre los coeficientes másicos de absorción de muestras y fases puras, y se asumía un valor unitario para el coeficiente de microabsorción. Con ello resultaba muy fácil y rápido el análisis, pero tenía el inconveniente de que era necesario disponer de fases muy puras de clinoptilolita- heulandita y de mordenita para la calibración.

Debido a todo esto, en el presente trabajo, se propone evaluar la posibilidad de utilizar las dos técnicas por separado. Para el caso de ATD, será determinado el contenido de zeolita total mediante el cálculo de las pérdidas de masa en tres intervalos de temperatura y utilizando materiales de referencia de montmorillonita, cuarzo y calcita. Para el mismo fin, se utilizará la DRX mediante la determinación de los coeficientes másicos de absorción de muestras puras de zeolitas obtenidas por separaciones granulométricas y medios densos. Finalmente, se elaborarán normas cubanas a partir de ambos procedimientos.

Las zeolitas naturales pueden ser utilizadas como materia prima en la industria farmacéutica y alimentaria para la producción de medicamentos, y para la nutrición humana y animal. En la actualidad no se encuentran referidos en los principales documentos normativos de las Farmacopeas y del Codex Alimentarius, los valores máximos permisibles de los elementos nocivos presentes en las zeolitas para estos usos. Sin embargo, en los estudios realizados por prestigiosos autores e instituciones (Rodríguez, 1987; Méndez, 2001; European Commission, 2003), están muy bien definidos estos valores para los productos animales de la llamada cadena alimenticia, como son los casos de los piensos y otras materias primas (Tabla I).

Teniendo en cuenta los contenidos reales de los elementos nocivos en nuestras zeolitas naturales, las dosis de suministro en la mayoría de las formulaciones farmacéuticas y alimenticias, y el peso corporal de las personas y animales, se acordó por unanimidad en el CTN 101, que los niveles máximos permisibles en las zeolitas debían ser algo mayores que los anteriores (ver Tabla I).

Tabla I- Valores máximos permisibles de algunos elementos nocivos

Elemento nocivo	Valor máximo permisible (g/t)	
	Pienso y otros materiales	Zeolitas naturales
Plomo	5	10
Arsénico	2	3
Cadmio	1	2
Mercurio	0,1	5

En la norma ramal para la determinación de los elementos nocivos (NRIB 1133) se realizan las determinaciones de Cd y Pb mediante espectrometría de absorción atómica (EAA) con llama, y el As y Hg por EAA con generación de hidruro y vapores fríos respectivamente. A pesar de ser ambos procedimientos muy reconocidos en la literatura y con límites de detección muy bajos, en dicha norma se plantean contradictoriamente límites inferiores de determinación por encima de los niveles máximos permisibles acordados. A partir de esto, eran posibles dos vías de investigación: el estudio de esta contradicción o el desarrollo de un procedimiento analítico basado en la espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) que permitiera la determinación simultánea de estos elementos, conociendo que sus límites de detección instrumentales son adecuados para los fines propuestos. Fue decidido entonces utilizar la segunda variante para los elementos As, Cd y Pb, mientras que para el caso del Hg, el desarrollo de un procedimiento mediante EAA por la técnica de vapores fríos, pero utilizando el cloruro estannoso en lugar del borohidruro.

El Codex Alimentarius reporta un método analítico para la determinación de estos elementos nocivos en la sal grado alimentario (ESPA/CN-E/114 – 1998), basado en esta técnica.

La presencia de los efectos de matriz en las determinaciones mediante ICP- AES ha sido ampliamente estudiada (Budic y Hudnick, 1994; Dubuisson y otros, 1997; Romero y otros, 1997; Todolí y otros, 2002; Villanueva y otros, 2000, 2000 a). Para la corrección de los efectos de matriz se reportan en la literatura varios procedimientos, siendo uno de los más utilizados la compensación de la matriz en las disoluciones de calibración (Todolí y otros 2002). El mismo es adecuado para los casos en que el intervalo de concentraciones de la matriz está bien definido y cuando es posible identificar de manera exacta todos los componentes de la misma y su concentración.

El mercurio es analizado tradicionalmente mediante disolución ácida en agua regia y determinación final mediante EAA sin llama con varios tipos de reductores (ESPA/CN-E/114 – 1998; ISO 5666).

Por todo lo anterior y dada la gran variabilidad que existe en la composición elemental de las zeolitas naturales, se propone en este trabajo la determinación de los elementos nocivos mediante la disolución clásica en agua regia y la determinación final a partir de disoluciones de calibración sin la compensación de la matriz. De igual manera que para los procedimientos anteriores, se efectuará la validación de estos procedimientos y la elaboración de las correspondientes normas cubanas.

MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS

La preparación de muestras para los ensayos de laboratorio se realizó mediante la NRIB 1132, según la cual son utilizados los siguientes tamaños de partícula en función del tipo de análisis:

- 95% (0,1-1,0) mm para CICT
- 95% < 0,1 mm para ATD y DRX
- 95% < 0,074 mm para los elementos nocivos

Las determinaciones de agua higroscópica o humedad, se realizaron simultáneamente con el ensayo de CICT utilizando para ello otra porción de ensayo, con el objetivo de no alterar las condiciones del intercambio por efecto del calentamiento previo a 100 °C.

Para el caso del empleo del método de análisis térmico, se utilizó un equipo con señales TG, DTG, ATD y T con los siguientes parámetros de operación: programación lineal de temperatura, geometría del sistema de calentamiento cilíndrica, atmósfera del horno dinámica (aire), velocidad de calentamiento de 10 °C/min, termopares Pt / Pt-Rh, posición del termopar fuera de la muestra, rango de temperatura de trabajo (25-1 000) °C, material de referencia de cuarzo, y reactivos de oxalato de calcio y alúmina.

Para los análisis por DRX se utilizó un difractómetro Philips automatizado, modelo PW 1710 con sistema de focalización Bragg-Brentano y radiación K α de Cu ó Fe.

Para el procesamiento de los datos fue utilizada una computadora personal con los programas siguientes:

- Origin Pro 8, "The data analysis and graphing workspace", Origin Lab Corporation, USA, copyright 2007.
- PCPDFWIN, "Base de datos de patrones de difracción de polvos para computadora personal compatible con Windows", JCPDS, copyright 2003.
- TTOD, "Programa para el cálculo de distancias interplanares en la difracción de rayos X compatible con Windows".

Para el desarrollo y validación de los procedimientos de ATD y DRX se utilizaron los siguientes tipos de muestras:

- Material de referencia de alto contenido de cuarzo, MR_C.
- Material de referencia certificado de calcita MRC_{CAL} de contenido de 99,9 % de carbonato de calcio.
- Material de referencia de montmorillonita MR_M de contenido de 85 % de montmorillonita
- Material de referencia MR_{M10} de 8,5 % de montmorillonita, obtenida por dilución 1-9 de MR_M con MRC_C.
- Dos materiales obtenidos a partir del enriquecimiento de cada una de las fases de zeolitas mediante separación por fracciones granulométricas y líquidos densos:
 1. Material Z_{CH} de 76 % de la fase clinoptilolita-heulandita, 15,6 % de la fase mordenita y 5,5 % de calcita.
 2. Material Z_M de 91,9 % de la fase mordenita y 8,1 % de la fase clinoptilolita-heulandita.
- Un material Z_{CH1}, obtenido por la mezcla de 10 g de la muestra Z_{CH} con 10g de cuarzo (38,0 % clinoptilolita- heulandita y 7,8 % de mordenita).
- Una muestra típica de zeolita (Z_{exp}), obtenida de uno de los lotes contratados para la exportación.

Los resultados de la determinación del contenido de zeolita total mediante ATD y DRX se compararon con los del procedimiento directo de difracción de rayos X (PT 10-001). En este método, a diferencia de los propuestos, es considerado que los coeficientes másicos de absorción de la muestra real (μ^*) y de las fases puras (μ_0) son iguales, y que el coeficiente de micro absorción (α) es 1 (ver expresión fundamental en 4.3).

Los análisis de mercurio se realizaron en un equipo de EAA, modelo GBC de la firma AVANTA, con una celda de medición cerrada y según el esquema utilizado universalmente (ISO 5666). En el mismo, la oxidación de Hg de las soluciones de referencia es prevenida mediante la adición de una disolución estabilizadora de dicromato de potasio. Fueron utilizadas las siguientes disoluciones:

- Disolución estabilizadora. Disolver 5 g de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, en 500 mL de ácido nítrico ($d = 1,40$ g/mL) y diluir a 1 000 mL con agua.
- Disolución de cloruro estannoso al 20 %. Disolver 20 g de cloruro estannoso en 50 mL de ácido clorhídrico ($d = 1,19$ g/mL) caliente. Filtrar y añadir al filtrado unas granallas de estaño metálico. Después de dejar enfriar, trasvasar a matraz aforado de 100mL, enrasar y homogeneizar.
- Disolución referencia de mercurio 100 mg/L. Disolver 108,0 mg de óxido de mercurio II (HgO) con una pureza de 99.999 %, en 10 mL de disolución estabilizadora a). Transferir a matraz aforado de 1 000 mL, diluir hasta la marca con agua y homogeneizar. Esta disolución es estable por un año. 1mL de esta disolución corresponde a 0,1 mg de mercurio.
- Disolución referencia de mercurio 1 mg/L. Tomar una alícuota de 10 mL de la disolución de referencia de mercurio c), transferir a un matraz aforado de 1 000 mL, añadir 10 mL de disolución estabilizadora a), diluir hasta la marca con agua y homogeneizar. Esta disolución debía prepararse semanalmente. 1 ml de esta disolución corresponde a 1 μ g de mercurio.
- Disolución referencia de mercurio 100 μ g/L. Tomar una alícuota de 100 mL de la disolución de referencia de mercurio d), transferir a un matraz aforado de 1 000 mL, añadir 10 mL de disolución estabilizadora a), diluir hasta la marca con agua y homogeneizar. Esta disolución debía prepararse semanalmente. 1 ml de esta disolución corresponde a 0,1 μ g de mercurio.

Los análisis del resto de los elementos nocivos se realizaron en un espectrómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) modelo Spectroflame de la firma SPECTRO de Alemania con las características siguientes: 128 canales analíticos, 5 sistemas ópticos, montaje Paschen-Runge, diámetro del círculo de Rowland de 750 mm, red holográfica de Zerodur y generador con potencia máxima de 2,5 kw.

Una vez desarrollados los procedimientos se procedió a demostrar la idoneidad inicial de los mismos, teniendo en cuenta lineamientos del control de la calidad establecidos (EPA, 1993; Standard Methods, 1998). Para ello, fueron evaluados en los casos que lo requería, el límite de detección del método (LDM), el límite de cuantificación del método (LQM) y el sesgo aportado por la matriz o prueba de recobrado, a través de la realización de los ensayos repetidos de blancos fortificados (BF), ensayos en blanco (EB) y matrices fortificadas (MF) respectivamente.

El LDM se calculó a partir del análisis simultáneo de siete réplicas del BF durante tres días diferentes:

$$LDM = t \times S \quad (2)$$

donde:

t es el valor de la t de Student (3,14 para siete repeticiones) y S es la desviación estándar para las siete réplicas.

El LQM se calculó a partir del análisis simultáneo de tres réplicas del EB durante tres días diferentes:

$$LQM = t \times S$$

(3)

donde:

t es el valor de la t de Student (10 para tres repeticiones) y S es la desviación estándar para las tres réplicas.

El sesgo aportado por la matriz o el por ciento de recobrado R, se evaluó a través de la siguiente expresión:

$$R = \frac{C_s - C}{C_E} \times 100$$

(4)

donde:

C_s es la concentración de la muestra fortificada, C es la concentración inicial de la muestra real y C_E es la concentración equivalente del analito añadido a la muestra real.

Para la validación de los procedimientos de ensayo se utilizó un procedimiento específico de la DCM (Cilano, 2010b). En dependencia de las características intrínsecas de cada uno de los procedimientos desarrollados, se evaluó el gráfico de calibración, la precisión, las incertidumbres estándar y combinada, la veracidad y el rango de concentración o de medición.

Para la elaboración de los anteproyectos de normas cubanas se tuvieron en cuenta las directivas propias de la Oficina Nacional de Normalización (Directivas NC) y los lineamientos establecidos para la elaboración de normas (NC 1), de las normas de producto (NC 333) y de las normas de ensayos químicos (NC 78-2; ISO 78-4).

Los anteproyectos una vez terminados, fueron sometidos a un proceso de circulación a los miembros del Comité Técnico de Normalización, entre los que estuvieron presentes los responsables de la calidad de las distintas empresas mineras del país, y los especialistas de la ONN y de varios organismos estatales vinculados a la actividad. Los mismos tuvieron la obligación de revisar exhaustivamente los anteproyectos y enviar al autor las observaciones pertinentes, el cual a su vez tuvo que confeccionar un resumen de observaciones que fue discutido en las reuniones que se establecieron para corregir y aprobar por consenso la norma. Este proceso de elaboración, circulación, discusión y corrección, se repitió tantas veces como fue necesario hasta llegar a la entrega a la ONN y su edición final.

La "idoneidad para el uso previsto" fue evaluada a través de la aprobación del consejo científico de la DCM y durante el proceso de elaboración de las normas cubanas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total

Influencia del tiempo de lixiviación

Con el objetivo de evaluar la influencia del tiempo óptimo de lixiviación de la zeolita, se realizaron los ensayos por triplicado a la muestra (Z_{exp}), con tiempos de agitación de 30, 60 y 120 minutos. También se estudió la influencia del tiempo que podría estar en reposo, realizando los ensayos a (0, 30, 60, 120) minutos y 24 horas antes de filtrar por vía seca. El resto de los parámetros, tales como, concentración de la solución de cloruro de amonio, temperatura y granulometría se fijaron a los valores de 0,1 N, temperatura ambiente y 95% (0,1-1,0) mm respectivamente. En la Tabla II se muestran las medias aritméticas de tres determinaciones independientes de CICT a los distintos tiempos de lixiviación y de reposo.

Tabla II.- Influencia del tiempo de lixiviación

Tiempo reposo	CICT (meq/100g)		
	Tiempo de lixiviación (min)		
	30	60	120
0 min	95	115	115
30 min	97	115	115
60 min	97	114	115
120 min	100	115	115
24 horas	99	115	114

Considerando a priori que los usuarios no necesitan para esta determinación una exactitud mayor de 4 meq/ 100 g, quedó establecido que un tiempo de lixiviación de 60 min era suficiente para alcanzar un valor constante, y que la filtración podía realizarse inmediatamente después de transcurrido este tiempo. También se demostró que era posible dejar en reposo hasta el día siguiente sin cambio apreciable, en el caso que fuera necesario.

Procedimiento propuesto para la determinación de CICT

- **Descomposición de la muestra**

Se pesan 2,5 g \pm 0,0001 g de la muestra de ensayo y se transfieren cuantitativamente a un frasco cónico de 250mL de capacidad (simultáneamente se determina el agua higroscópica). Posteriormente se añaden exactamente 100 mL de disolución de cloruro de amonio 0,1 mol/L ajustada a pH 7, se cierra el frasco cónico y se agita moderadamente en el agitador rotatorio durante 1 hora.

- **Determinación**

Se filtra por vía seca a través de un papel de filtro de filtración lenta, recogiendo el filtrado en un frasco cónico de 250 mL (seco). Después de desechar las primeras porciones, se toma una alícuota de 50 mL en un frasco cónico de 250 mL, se adicionan 2 gotas de disolución de metil naranja fracción de masa 1 % y se neutraliza con ácido clorhídrico 0,1 mol/L hasta cambio de coloración a rojo anaranjado. Se añaden 5 mL de disolución formaldehído con una fracción de volumen 40 % neutralizada utilizando fenolftaleína de fracción másica 1% como indicador. Se añaden 2 gotas de fenolftaleína y valorar con disolución de hidróxido de sodio 0,1mol/L hasta que la disolución adquiera un color rojo púrpura. Se añaden nuevamente 5 mL de formaldehído, en caso de que la disolución cambie de color y continuar la valoración hasta el color rojo púrpura obtenido la vez anterior.

La capacidad de intercambio catiónico total en meq/ 100 g es calculada mediante la siguiente expresión:

$$CICT = \frac{(V_2 - V_1)}{m} \times C \times 200 \times K \quad (5)$$

donde:

- V_2 es la media aritmética de los volúmenes de disolución de hidróxido de sodio consumidos en la valoración de los ensayos en blanco, mL;
- V_1 es el volumen de disolución de hidróxido de sodio consumido en la valoración de la muestra, mL;
- C es la concentración de la disolución de hidróxido de sodio, mol/L;
- 200 es el factor que obtenido al expresar los resultados en 100g de muestra teniendo en cuenta el factor de dilución;

m es la masa de la porción de ensayo, g;

K es igual a: $\frac{100}{100 - \% \text{ humedad}}$ (Coeficiente de recálculo para la muestra seca).

Validación

Debido a que los valores de CICT son generalmente mayores que 80 meq/ 100 g, no fue necesario evaluar los LDM y LQM. No se realizó la evaluación del sesgo aportado por la matriz, debido a la dificultad existente para adicionar una cantidad conocida de componentes intercambiables.

La precisión del procedimiento fue evaluada mediante 15 repeticiones del ensayo a la muestra (Z_{exp}), realizadas en tres días diferentes. A partir de los resultados obtenidos, se calcularon la incertidumbre estándar combinada u_c , el coeficiente de variación C.V. y la incertidumbre expandida U .

Para evaluar la veracidad del procedimiento, fueron realizados por quintuplicado los análisis de Ca, Mg, Na y K mediante EAA en los licores resultantes de la filtración efectuada, no encontrándose diferencias significativas entre la CICT calculada y la suma de los valores individuales de la capacidad de intercambio catiónico por elementos (CICE). De esto se infiere la ausencia de errores sistemáticos con una probabilidad del 95 %.

En la Tabla III se reportan los resultados de la validación.

Tabla III.- Resultados de la validación del procedimiento de CICT

CICT (meq/ 100g)	u_c (meq/ 100g)	C.V	U (meq/ 100g)	CICE (meq/ 100g)
124,2	4,5	3,6	9,0	123,7

Las CICT de esta muestra y de las últimas 15 partidas de exportación de zeolitas a diversos países fueron certificadas con este procedimiento analítico, y ninguno de los clientes presentó inconformidad o queja.

Determinación del contenido de zeolitas, arcilla y calcita mediante Análisis Térmico Diferencial

A partir de muestras típicas de zeolita, calcita y montmorillonita se determinó experimentalmente y de forma cualitativa, que las pérdidas de masa que ocurren en los tres intervalos de temperatura (25 –500)°C, (500-700) °C y (700-950) °C, corresponden respectivamente, a los procesos de pérdida simultánea del agua zeolítica y el agua interlamilar de la montmorillonita o arcilla, al agua estructural (hidroxílica) de la montmorillonita, y finalmente a la endoreacción de disociación gaseosa del dióxido de carbono de la estructura de la calcita (carbonato de calcio). Esto constituyó la base para la obtención de los termogramas para la calibración. En la Figura 1 se muestra un termograma típico de una muestra de laboratorio representativa de uno de los yacimientos más importantes del país ubicado en el municipio de Tasajeras, provincia de Villa Clara. Se observan las temperaturas pico de los tres endoeфекtos mencionados y las distintas variantes instrumentales.

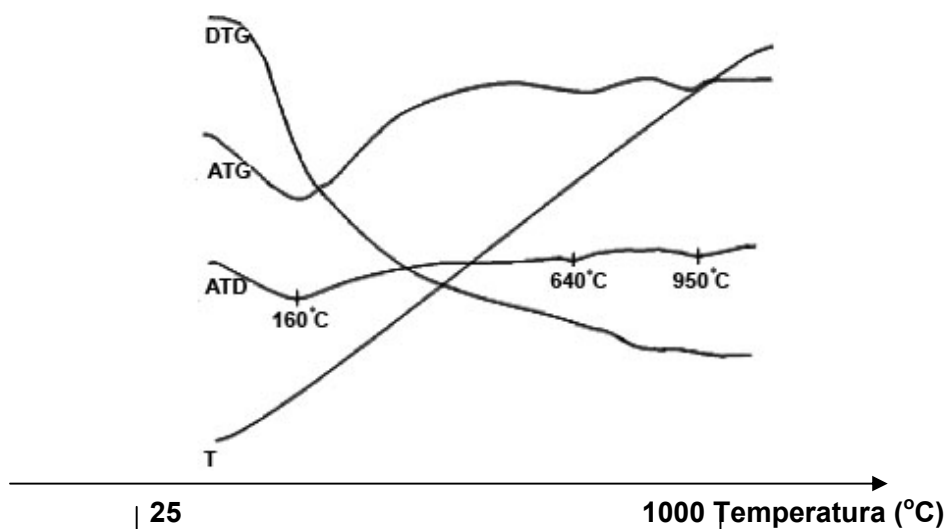


Fig. 1.- Termograma con las curvas T, ATD, ATG y DTG.

Gráficos de calibración de montmorillonita y calcita

Fueron preparados cuatro materiales de referencia en el intervalo de (12,5-100) % montmorillonita, a partir de la mezcla y homogeneización en mortero de ágata, de diferentes cantidades pesadas con una exactitud de 0,1 mg, de los materiales MR_M y MR_C . Se obtuvieron todos los termogramas mediante los cuales fueron calculadas las pérdidas de masa del endoeffecto de la arcilla a $T = (500-700)^\circ\text{C}$. Se confeccionó el gráfico de calibración con el empleo del programa EXCEL.

Para obtener el gráfico de calibración para la calcita, se procedió del mismo modo anterior pero utilizando MRC_{CAL} y MR_C y calculando las pérdidas de masa del endoeffecto de la calcita a $T = (700-950)^\circ\text{C}$.

Procedimiento propuesto

Pesar entre 0,45 g y 0,50 g con una exactitud de $\pm 0,02$ g de la porción de ensayo. Transferir cuantitativamente al crisol del equipo, colocar el termopar fuera de la muestra y liberar la termobalanza del equipo. Esperar unos segundos a que se establezca la señal. Seleccionar las sensibilidades de la termobalanza y señales TG, DTG y ATD de manera tal que se obtenga la mayor sensibilidad. A continuación realizar las operaciones de puesta en marcha del equipo según el procedimiento del manual de instrucciones del termo analizador. Apagar el equipo cuando la temperatura del horno alcance la temperatura de $1\,000^\circ\text{C}$.

Pasos propuestos para el cálculo de los contenidos

Paso 1: Determinar la pérdida de masa expresada en tanto por ciento para cada fase mineral, a partir de las siguientes expresiones de cálculo:

- Para la calcita, $T = (700-950)^\circ\text{C}$:

$$\%P.M_{CO_2} = \frac{\text{masa } CO_2 \text{ que se disocia}}{\text{masa inicial muestra}} \times 100 \quad (6)$$

- Para la montmorillonita, $T = (500-700)^\circ\text{C}$:

$$\%P.M_{\text{agua hidroxilica}} = \frac{\text{masa agua hidroxilica}}{\text{masa inicial muestra}} \times 100 \quad (7)$$

- Para la zeolita total + montmorillonita, $T = (25-500)^\circ\text{C}$:

$$\%P.M_{\text{agua zeolítica e interlaminar}} = \frac{\text{masa agua zeolítica e interlaminar}}{\text{masa inicial muestra}} \times 100 \quad (8)$$

Paso 2: Calcular los contenidos de cada fase mineral en tanto por ciento a partir de las siguientes expresiones:

$$\% \text{ Calcita} = \frac{\%P.M_{CO_2}}{m_c} - b_c \quad (9)$$

donde:

m_c es la pendiente (0,4343) del gráfico de calibración de calcita obtenido en 4.2.1;

b_c es el intercepto (0,1547) del gráfico de calibración de calcita obtenido en 4.2.1;

$$\% \text{ Montmorillonita} = \frac{\%P.M_{\text{agua hidroxilis}}}{m_m} - b_m \quad (10)$$

donde:

m_m es la pendiente (0,072) del gráfico de calibración de la montmorillonita obtenido en 4.2.1;

b_m es el intercepto (0,00018) del gráfico de calibración de la montmorillonita obtenido en 4.2.1;

$$\% \text{ Zeolita} = \frac{\%P.M_{\text{agua zeolítica e interlaminar}}}{0,14} - \% \text{ Montmorillonita} \quad (11)$$

donde:

0,14 es un valor encontrado experimentalmente que equivale a la masa en g de agua zeolítica por gramo de la suma de zeolita + montmorillonita, (14%).

Validación

Debido a los contenidos relativamente altos de zeolita total (> 40%), no es necesario estimar los valores de LDM y LQM. Sin embargo, para el caso de la calcita, y la montmorillonita, debido a que pueden presentarse ambas en contenidos mínimos de hasta 5 %, sí se justifica el cálculo de estos estadígrafos. Para ello, se realizaron los análisis repetidos del ensayo en blanco utilizando el MR_C y de los blancos fortificados preparados como mezclas de cantidades adecuadas de MR_C , MRC_{CAL} y MR_M .

La precisión de los ensayos se evaluó a través de la repetición de los análisis en tres días diferentes de las muestras Z_{CH} , Z_{CH1} y MR_{M10} , calculándose el coeficiente de variación, C.V. y la Incertidumbre expandida, U. La veracidad para las determinaciones de zeolita y calcita se evaluó respectivamente, a través de la comparación con el procedimiento directo de difracción de rayos X (PT 10-001) y con el método volumétrico mediante valoración con ácido de concentración conocida (UNE-EN 12485). En las Tablas IV y V aparecen estos resultados. Se observa en la Tabla V, que las diferencias entre los diferentes procedimientos contrastados para las determinaciones de zeolita y calcita, están por debajo de las incertidumbres expandidas estimadas para ambas, de lo que se infiere una adecuada veracidad de los resultados.

Tabla IV.- Características fundamentales de desempeño

Estadígrafo	Zeolita total		Montmorillonita	Calcita
	Z_{CH}	Z_{CH1}	MR_{M10}	Z_{CH}
CV	3,0	2,0	10,8	2,2
U, %	4,2	2,8	0,6	0,4
LDM, %	-	-	3,2	3,0
LQM, %	-	-	4,8	4,9
Contenido, %	92,3	47,0	8,5	5,3

Tabla V.- Comparación de procedimientos

Material	Contenido estimado zeolita total, %		Dif. %	Contenido estimado calcita, %		Dif. %
	Directo	Propuesto		Volumétrico	Propuesto	
Z_{CH}	90,0	92,3	2,3	5,5	5,3	0,2

Z_{CH1}	45,8	47,0	1,2			
-----------	------	------	-----	--	--	--

Determinación del contenido de zeolitas mediante Difracción de Rayos-x

A partir de la ecuación fundamental de la absorción-difracción en Difracción de rayos X,

$$\% FASE = \frac{I_i}{I_0} \times \left(\frac{\mu^*}{\mu_0} \right)^\alpha \times 100 \quad (12)$$

donde:

- I_i es la intensidad integral normalizada de un máximo de difracción de la fase analizada en la muestra real;
- I_0 es la intensidad integral normalizada de máximo de difracción la fase en un material de referencia (MR);
- μ^* es el coeficiente másico de absorción de la muestra real;
- μ_0 es el coeficiente másico de absorción de la fase pura;
- α es el coeficiente de microabsorción de la muestra real.

Se evaluó el contenido de las fases CH y M mediante la ejecución de los siguientes pasos:

1. Medición de las intensidades difractadas de las fases CH y M en muestras de concentraciones conocidas de ambas fases y en muestras reales.
2. Determinación de los coeficientes másicos de absorción de la muestra real y de las fases puras.
3. Corrección final del efecto de la granulometría a partir del cálculo del coeficiente de microabsorción (α)

Medición de las intensidades difractadas de las fases.

Las intensidades difractadas de las dos fases en las materiales Z_{CH} y Z_M fueron obtenidas de la siguiente forma:

Se añadieron pequeñas porciones de cada una de los materiales al portamuestra de aluminio estándar hasta llenar completamente el área rectangular del mismo. Después de prensar con el vidrio portaobjeto esmerilado de manera tal que la superficie de la misma quedara con cierta rugosidad, y que coincidiera perfectamente con el plano del portamuestra, se separó la muestra sobrante y se midió la intensidad integral en los siguientes intervalos angulares (2θ) del máximo 9,02

Å de la mordenita:

$$\begin{aligned} &(11,00 - 13,50)^\circ \text{ para la radiación Fe K}\alpha \\ &(9,10 - 10,50)^\circ \text{ para la radiación de Cu K}\alpha \end{aligned}$$

La intensidad integral del máximo 3,13 Å de la pastilla de silicio (patrón externo) fue medida y posteriormente calculada la Intensidad normalizada de la mordenita, I_{NM} , como la relación entre las intensidades integrales de la muestra y de la pastilla de silicio. Se repitieron las mediciones anteriores para los siguientes intervalos angulares de 2θ del máximo 7,9 Å de la clinoptilolita-heulandita:

$$\begin{aligned} &(10,50-11,60)^\circ \text{ para la radiación de Cu K}\alpha \\ &(13,00-14,60)^\circ \text{ para la radiación de Fe K}\alpha \end{aligned}$$

Con el objetivo de obtener la intensidad integral normalizada de la clinoptilolita-heulandita, I_{NCH} . Se limpió el portamuestra con agua destilada o etanol y algodón después de realizar una nueva

medición. Se repitió el proceso anterior tres veces para estimar el valor promedio de las mediciones con el empleo del programa ORIGIN.

Se llevó a cabo un proceso idéntico para determinar la intensidad integral normalizada de la muestra real. Finalmente, se calcularon las intensidades integrales normalizadas de ambas fases en las muestras de concentración conocida y en las muestras reales, mediante las siguientes expresiones:

$$I_{NCH} = \frac{I_{CH}}{I_{Si}} \quad (13)$$

$$I_{NM} = \frac{I_M}{I_{Si}} - K \frac{\left[\frac{I_{NCH} \times \%CH_M}{\%CH_{CH}} \right]}{\%M_M} \quad (14)$$

donde:

I_M es la Intensidad integral de la fase M sin normalizar;
 I_{CH} es la Intensidad integral de la fase CH sin normalizar;
 $\%CH_M$ es la fracción en masa de clinoptilolita- heulandita en Z_M ;
 $\%CH_{CH}$ es la fracción en masa de clinoptilolita- heulandita en Z_{CH} ;
 $\%M_M$ es la fracción en masa de mordenita en Z_M ;
 I_{Si} es la Intensidad del patrón de silicio;
 K es una constante de valor 1 para el caso de la muestra de concentración conocida, y otro valor calculado experimentalmente para el caso de las muestras reales que depende la relación entre los contenidos de cada fase y de los valores de μ^* y μ_0 .

Determinación de los coeficientes másicos de absorción

Los coeficientes másicos de absorción de las muestras reales se determinaron de la siguiente forma:

Se midió la intensidad del haz reflejado por el aluminio sin muestra mediante el registro punto a punto, paso angular de $0,05^\circ$ (2θ) y conteos de 40 segundos en cada posición angular. Después de colocar en el difractómetro el portamuestra de aluminio y aplicar una capa de grasa inerte de pequeño espesor en el área rectangular de la cubeta, se midió el máximo de difracción del aluminio en el intervalo angular 2θ , $(111-113)^\circ$ para la radiación Fe $K\alpha$, o de $(116,2-117,2)^\circ$ para el caso de la radiación de Cu $K\alpha$. Se calculó la intensidad integral sin atenuación I_0 , para el máximo reflejado por el aluminio. Fue pesado en balanza analítica ($0,03 \pm 0,0001$) g de la muestra real. Luego de llenar el portamuestra y prensar suavemente con el vidrio portaobjeto esmerilado, se procedió a medir nuevamente la intensidad de la reflexión atenuada del aluminio I , debido al efecto de la muestra.

Se calculó el coeficiente másico de absorción de las muestras a través de la siguiente expresión:

$$\mu^* = \frac{A}{2} \times \sin\theta \times \frac{1}{m} \times \ln \frac{I_0}{I} \quad (15)$$

donde:

A es el área de la cubeta;
 θ es el ángulo de reflexión del máximo del aluminio seleccionado;
 m es la masa de la muestra;
 I_0 es la Intensidad reflejada por el aluminio;
 I es la Intensidad atenuada del aluminio por efecto de la muestra.

3.3.3 Cálculo del coeficiente de microabsorción, α

El coeficiente de microabsorción α_i para cada fase i se calculó mediante la expresión:

$$\alpha_i = \frac{\log \frac{I_1 C_2}{I_2 C_1}}{\log \frac{\mu_2^*}{\mu_1^*}} \quad (16)$$

donde:

I_1 y I_2 son las Intensidades integrales normalizadas para el máximo de difracción de la fase i para dos muestras de concentración diferente, C_1 y C_2 ;

μ^*_1 y μ^*_2 son los coeficientes másicos de absorción de las muestras de concentración diferente, C_1 y C_2 .

Cálculo del contenido de las fases de CH y M

Sustituyendo los valores calculados de 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3 en la expresión (12), fueron calculados los contenidos de CH y M en las muestras reales. La suma de ambos resultó el contenido de zeolita total.

Validación

A pesar de los contenidos altos de zeolita total, la concentración de las fases clinoptilolita-heulandita y mordenita por separado pueden encontrarse muy cerca del valor mínimo que puede ser detectado en un equipo convencional. Es por esto que resultó necesario evaluar los LDM y LQM para cada fase, a través de los análisis repetidos de los blancos fortificados preparados como mezclas de cantidades adecuadas de MR_C y Z_{CH} y de los ensayos en blanco (MR_C), respectivamente.

La precisión de los ensayos se evaluó a través de la repetición de los análisis en días diferentes de las materiales Z_{CH} , Z_{CH1} y Z_M . La veracidad fue evaluada por comparación con el método directo de difracción de rayos X (PT 10-001). En la Tablas VI y VII aparecen los resultados para cada una de las fases.

Tabla VI. – Características de desempeño fundamentales del procedimiento de determinación clinoptilolita – heulandita.

Material	Contenido CH, %		Dif. %	U %	CV %	LDM%	LQM%
	Directo	Propuesto					
Z_{CH}	76,3	75,8	0,5	3,0	2,2	3,1	4,4
Z_{CH1}	59,1	62,0	2,9	2,0	1,8		
Z_M	7,8	8,2	0,4	0,6	1,0		

Tabla VII.- Características de desempeño fundamentales del procedimiento de determinación mordenita.

Material	Contenido mordenita, %		Dif. %	U %	C _v %	LDM%	LQM%
	Directo	Propuesto					
Z_{CH}	15,8	15,5	0,3	0,7	2,2	3,0	5,0
Z_{CH1}	7,6	7,7	0,1	0,5	1,8		
Z_M	92,8	90,4	3,4	3,8	8,3		

Para los tres contenidos de las fases de CH y M, las diferencias de las determinaciones realizadas por ambas vías, están por debajo de las incertidumbres expandidas calculadas para los procedimientos propuestos, por lo que se infiere la ausencia de errores sistemáticos con un 95% de probabilidad.

Determinación de los elementos nocivos

Propuesta de procedimientos de disolución

Los elementos nocivos, Hg, As, Cd y Pb en las zeolitas están en el orden de las trazas, por lo que para liberarlos del resto de la matriz, fueron propuestos cualesquiera de los dos procedimientos clásicos más recomendados por la literatura: la disolución en agua regia a calor moderado y a

presión atmosférica o el tratamiento con ácido nítrico a 130 °C en un digestor a presión. Fue seleccionado el primero de ellos por ser más simple y práctico. Se declaró el segundo como una variante opcional para evaluar en un futuro.

Disolución en agua regia a calor moderado y a presión atmosférica.

- **Para el mercurio**

Se pesó 1 g \pm 0,0001 g de muestra que fue transferida a un matraz aforado de 100 mL, se añadió 10 mL de agua regia (disolución 3+1 HCL_(c)/HNO_{3(c)}) y se agitó hasta remover la muestra del fondo del matraz. Se colocó el matraz en un baño de agua durante 1 hora a una temperatura de (60-70) °C, sumergiendo completamente el bulbo del mismo para que el cuello actuara como un condensador. Después de agitar en forma circular 3 ó 4 veces y dejar enfriar, se enrasó con agua.

- **Para arsénico, cadmio y plomo**

Pesar 2,0 g \pm 0,0001 g de muestra en un vaso de precipitado de 250 mL, añadir 15 mL de agua regia, remover suavemente y dejar en reposo algunos minutos. Después de tapar con un vidrio reloj y poner en la plancha al calor moderado hasta llevar a sales húmedas, se retiró del calor, añadió 5 mL de ácido clorhídrico 1+1 y se volvió a calentar suavemente hasta disolver las sales. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se trasvasó a matraz aforado de 50 mL y se enrasó con agua destilada.

Realizar la misma operación en un ensayo en blanco.

Tratamiento en digestor a presión para todos los elementos nocivos

El procedimiento declarado como opcional fue el siguiente:

Pesar 2,0 g \pm 0,0001 g de muestra en un recipiente de PTFE de 50 mL. Humedecer la muestra con 2 mL de agua y añadir cuidadosamente 5 mL de ácido nítrico concentrado. Cerrar la carcasa del digestor a presión, colocar en una estufa fría y calentar a 130 °C. Después de 15 min, se saca el digestor a presión de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se abre el digestor, se trasvasa a un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con agua. Filtrar por vía seca antes de tomar alícuota para la determinación.

Calibración y determinación

Mercurio

- **Gráfico de calibración**

Para la preparación del gráfico de calibración, se tomaron de la disolución de referencia de mercurio 3.0 e), las cantidades indicadas en la Tabla VIII. Después de ajustarse los parámetros instrumentales, se mantuvo el equipo encendido y el flujo de aire durante 30 minutos para estabilizar el sistema. Se añadieron en orden consecutivo agua hasta completar un volumen de 75 mL y 2 mL de disolución de cloruro estannoso 3.0 b). Después de tapar inmediatamente el frasco de reacción se comenzó a burbujear aire y se realizó la medición de la absorbancia una vez estabilizada, a una longitud de onda de 253,7 nm.

Tabla VIII. - Preparación del gráfico de calibración

Volumen (mL) de la disolución de referencia de 100µg/L	Masa correspondiente (µg) de Hg
0,5	0,05

1,0	0,1
2,0	0,2
3,0	0,3
4,0	0,4
5,0	0,5

Determinación

Después de dejar sedimentar, se transfirió del matraz aforado de 100 mL de 4.4.1.1.1, una alícuota de 25mL al frasco de reacción y se continuó de igual forma que en 4.4.2.1.1

La concentración de mercurio en g/t, fue calculada a través de la siguiente expresión:

$$\text{Concentración Hg} = \frac{m_1 \times V}{m_0 \times A} \quad (18)$$

donde:

- m_1 es la masa de mercurio en la alícuota de medición final, expresada en μg ;
- V es el volumen final al cual se lleva la porción de ensayo, expresada en mL;
- m_0 es la masa de la porción de ensayo, expresada en g;
- A es la alícuota de medición final, expresada en mL.

Arsénico, cadmio y plomo

Se prepararon los gráficos de calibración en medio HCl de fracción de masa 5 % en el intervalo de 0,03 $\mu\text{g/mL}$ a 3,0 $\mu\text{g/mL}$ para cada uno de los elementos. Las mediciones se realizaron a las siguientes longitudes de onda: As (188,979 nm), Cd (226,502 nm) y Pb (168,215 nm).

Para la medición de las muestras y después de dejar sedimentar, se transfirió del matraz aforado de 50 mL de 4.4.1.1.2, una alícuota adecuada en función de la concentración y se procedió a su lectura en igualdad de condiciones.

Validación

Se realizaron las determinaciones por quintuplicado y de manera simultánea, de Hg, Cd, Pb y As en la muestra Z_{exp} . De igual manera se efectuaron los ensayos en blanco (disoluciones de agua destilada con los reactivos) y los ensayos de los blancos fortificados y las matrices fortificados (adición de cantidades conocidas de las disoluciones de referencia a blancos y muestras disueltas respectivamente).

Los resultados de las medias aritméticas de las cinco determinaciones, los valores calculados de recobrado R , la desviación estándar de la repetibilidad S_r , el coeficiente de variación CV , la incertidumbre expandida U y los límites de detección y de cuantificación LDM y LQM, se muestran en la Tabla 9.

Se aprecia que los valores del contenido para cada uno de los elementos, están por debajo de los valores permisibles acordados anteriormente en la Tabla I. De hecho, un lote de 500 toneladas de la muestra Z_{exp} fue solicitado y aceptado finalmente por uno de nuestros principales clientes. Los altos valores de recobrado mostraron la poca probabilidad de la existencia de errores sistemáticos significativos. Los valores de U , LDM y LQM resultaron adecuados para los niveles de concentración típicos.

Tabla IX - Características de desempeño fundamentales de los procedimientos para la determinación de los elementos nocivos.

Estadístico	As	Hg	Cd	Pb
Media aritmética, g/t	0,88	0,14	0,66	8,3

Recobrado, %	98,6	98,0	97,4	97,3
S _r , g/t	0,1	0,06	0,03	0,5
C.V. %	13,6	25,9	4,5	2,7
U, g/t	0,2	0,04	0,06	1,0
LDM, g/t	0,04	0,02	0,003	0,05
LQM, g/t	0,08	0,07	0,005	0,08

Elaboración y publicación de Normas Cubanas y otros trabajos.

A partir de los procedimientos desarrollados, se elaboraron los correspondientes anteproyectos de normas cubanas de especificaciones y ensayos, teniendo en cuenta los requisitos obligatorios de las normas cubanas NC 1, NC 333 y NC 78-2. Finalmente quedaron aprobadas como normas cubanas (Tabla X).

Para el caso de la de especificaciones, se tuvieron en cuenta fundamentalmente los criterios de los especialistas de la calidad y los tecnólogos principales de las dos principales plantas industriales del país. De esta manera, fue elaborada y aprobada la NC 625: 2008, en la que se definieron los únicos requisitos de calidad de las zeolitas naturales que debían ser utilizados en lo adelante para su comercialización (Tabla XI).

Las normas cubanas NC 626, NC 629 y NC 630 para la determinación de la CICT y el contenido de zeolita total mediante ATD y DRX, respectivamente, están siendo propuestas en la actualidad para la acreditación de la DCM del CIPIMM. Se espera que el resto de las normas sean incluidas en un futuro cercano cuando se disponga de un número mayor de resultados analíticos.

La norma NC 627 fue elaborada a partir de un único cambio de contenido que se le efectuó a la NRIB 1132. El mismo consistió en la eliminación de una de las partes divididas de la fracción (0,1-1,0) mm que correspondía a la muestra utilizada para la determinación de zeolita por los calores de inmersión (debido a la sustitución de este método por los propuestos de ATD y DRX).

La elaboración de la NC 631 para el análisis granulométrico por tamizado solo requirió un trabajo documental de evaluación bibliográfica de las normas existentes internacionales y/o nacionales.

De esta manera, la anterior norma empresarial NEIB 1360-31, y las normas ramales NR IB 1132, NR IB 1133, NR IB 1135 y NR IB 525 fueron derogadas, y por tanto, prohibida su utilización.

Debido al secado industrial de tipo directo a la que se somete la zeolita, es posible que la misma resulte contaminada por los gases de la combustión, con las llamadas dioxinas, tan perjudiciales como los elementos nocivos cuando se utilizan las zeolitas para la salud y la nutrición humana y animal. Es por esto que se enviaron muestras representativas de todos nuestros yacimientos a laboratorios extranjeros para la realización de este análisis. En la Tabla XI se incorporó también la especificación del contenido de dioxinas. En la actualidad, el sector de la minería no dispone de un método de ensayo para este componente.

Además de las publicaciones de todas estas normas por parte de la ONN, en los últimos años se presentaron en cinco eventos internacionales y se publicaron en revistas, ocho trabajos vinculados con la aplicación de estos resultados (Cilano y otros, 2009a; Cilano y otros, 2009b; Cilano y otros, 2009c; Cilano y otros, 2009d; Cilano y otros, 2009e; Cilano y otros, 2009f; Cilano y otros, 2010c; Cilano y otros, 2010d; Cilano y Febles, 2009).

Tabla X.- Normas Cubanas elaboradas para las Zeolitas Naturales

Código	Título
--------	--------

NC 625:2008	Zeolitas naturales - Requisitos
NC 626:2008	Zeolitas – Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total. Método del cloruro de amonio.
NC 627:2008	Zeolitas naturales. Preparación de muestras para ensayos de laboratorio.
NC628-1:2008	Zeolitas naturales .Determinación de elementos nocivos. Parte 1: Determinación del contenido de mercurio .Método del vapor frío.
NC 628-2:2008	Zeolitas naturales. Determinación de elementos nocivos. Parte 2: Determinación de arsénico, cadmio y plomo mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.
NC 629:2008	Zeolitas naturales. Determinación del contenido de zeolitas, arcilla y calcita mediante análisis térmico.
NC 630:2008	Zeolitas naturales. Determinación del contenido de zeolitas mediante difracción de rayos-x
NC 631: 2008	Minerales. Análisis granulométrico por tamizado. Requisitos generales.

Tabla XI.- Especificaciones de Zeolitas Naturales

Requisitos	UM	Grados		
		I	II	III
Contenido de zeolita (mín.)	%	80	60	40
Capacidad de Intercambio Catiónico Total (mín.)	meq/100g	120	80	55
Plomo	g/t	<10		
Arsénico		<3		
Cadmio		<2		
Mercurio		<5		
Contenido de Clinoptilolita-Heulandita (mín)	%	65		
Contenido de Mordenita (máx.)	%	15		
Contenido de Dioxinas (máx.)	g/t	1,0		

CONCLUSIONES

- Los procedimientos analíticos desarrollados para las determinaciones de la CICT y de los contenidos de zeolitas y de elementos nocivos, resultaron idóneos para los usos previstos, por cuanto las validaciones realizadas demostraron valores adecuados de alcance, precisión, incertidumbre y veracidad.
- Se elaboraron y publicaron finalmente por la Oficina Nacional de Normalización, ocho normas cubanas para un importante producto de la industria minera, las cuales constituyen una novedad por cuanto están siendo utilizadas por primera vez durante los procesos productivos y comerciales. Debe destacarse que estas normas cubanas no tienen análogos internacionales ni extranjeros. **En particular la Norma NC 625 es la primera norma de especificaciones de zeolitas registrada por las organizaciones de normalización del mundo. Esto resulta de gran importancia económica para el país, ya que es el primer requisito a cumplimentar para la futura certificación y obtención de marcas registradas para nuestras producciones de zeolitas.**

- Con anterioridad a este trabajo, no existían normas de especificaciones y de ensayos que

resultaran satisfactorias para el control de la calidad en la industria y la comercialización de las zeolitas naturales. Algunos de los procedimientos analíticos que se utilizaban, no respondían al control de las especificaciones de interés para los usos de las zeolitas, mientras que otros no resultaban adecuados desde el punto de vista metrológico. **Partiendo de procedimientos analíticos establecidos en la literatura, se realizaron tareas de innovación tecnológica con lo que alcanzaron la categoría superior de Normas Cubanas. Es por esto que el trabajo presenta importancia científica y tecnológica. Los procedimientos desarrollados satisfacen plenamente a productores, comerciales y usuarios.**

- Los resultados obtenidos resultan además muy **importantes para las industrias farmacéutica y alimentaria**, en los casos que se utilicen las zeolitas para estos fines.

RECOMENDACIONES

- La modificación inmediata del diagrama de control analítico y de los próximos contratos para la exportación, teniendo en cuenta los procedimientos analíticos desarrollados, aunque algunos de los ensayos tengan que ser contratados a un tercer laboratorio (DCM, CIPIMM) que pertenece a la misma organización y se encuentra actualmente en vías de reacreditación para dos de estos ensayos.
- El desarrollo de programas de ensayos de aptitud y/o estudios de desempeño y colaborativos en el que se utilicen los procedimientos desarrollados y participen la mayor cantidad posible de laboratorios nacionales y extranjeros. De esta manera se continuaría la validación y podrían elaborarse nuevos materiales de referencia de zeolitas
- La elaboración de un procedimiento analítico para la determinación de dioxinas.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, J.A., Vega, N., Análisis Termogravimétrico Cuantitativo de montmorillonita y zeolita total en rocas zeolíticas, Memorias del evento Quimindustria, Palacio de las Convenciones, Mayo 9-12, pag. 135-138. 1990.
- Álvarez, A. A.; Rodríguez, B.J. y otros, "Aplicación de la Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) al análisis de sal y salmueras, Informe de Investigación, II-103, CIPIMM, 2002, Segunda Convención de Ciencias de la Tierra, 2007.
- Álvarez, T.L., Cilano, C.G., Zeolitas naturales. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total .Método del cloruro de amonio. Geociencias 2009, Tercera Convención Cubana de las Ciencias de la Tierra.
- Bish, D.L., Ming, D.W., Occurance, properties and utilization of natural zeolites, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 45, Chap. 13, pag. 403-449, 2001, Edit. Mineralogical Society of America & Geochemical Society, USA, ISSN 1529-6466.
- Budic B., V.Hudnik. J. Anal. At. Spectrom, 1994, 9, 53.
- Cilano, C G. y otros, Ensayo de aptitud interlaboratorio de una muestra de residuo insoluble (cola) de la lixiviación carbonato amoniacal de la empresa niquelífera "Comdte. Ernesto 'Che' Guevara", Geociencias 2009a, Tercera Convención Cubana de las Ciencias de la Tierra, 7. Simposio Internacional Calidad 2010c.
- Cilano, C. G. y otros, "La Norma Cubana NC 625: 2008 y su relación con la producción y la exportación de productos de zeolitas", Segunda Convención de las Ingenierías de las Geociencias y Química, C Habana, 2010d.
- Cilano, C. G., "Zeolitas naturales. Determinación del contenido de zeolita mediante difracción de rayos-x. Método directo." Procedimiento Técnico DCM, PT 10-001, 2010a.

- Cilano, C. G., Febles, G.J.A., Aplicación de las normas cubanas de especificaciones y ensayos de las zeolitas durante el proceso de producción, contratación y exportación, Taller Internacional Zeolitas Naturales, Holguín, Cuba, 2009b.
- Cilano, C.G. y otros, Elaboración de normas cubanas de especificaciones y de ensayos de minerales industriales y de productos finales de la industria del níquel, Rev. INFOMIN, Ciencia y Tecnología, 2009c. www.monografia.com.2009c.
- Cilano, C.G. y otros, Un primer paso para la certificación de productos de la industria minero – salinera. Parte I. Minerales industriales, Rev. Normalización, 2009d (aprobado para publicación).
- Cilano, C.G. y otros, Un primer paso para la certificación de productos de la industria minero – salinera. Parte II. Sal grado alimentario y óxido y sulfuros de níquel, Rev. Normalización, 2009e (aprobado para publicación).
- Cilano, C.G. y otros, Un primer paso para la exportación de productos del grupo empresarial Geominsal, Geociencias 2009f, Tercera Convención Cubana de las Ciencias de la Tierra.
- Cilano, C.G., Álvarez A. A., Estandarización de métodos y procedimientos para la caracterización de zeolitas, XIII Seminario Científico, CNIC, 2000.
- Cilano, C.G., Guía para la validación de procedimientos analíticos, Procedimiento Específico DCM, PE-3,3-01, 2010b.
- Chapman, H.D., Cation-exchange capacity, *Agronomy* 9, p891-90, 1995.
- Directivas NC, Disposiciones para el trabajo técnico. Parte 1: Normas Cubanas y otros documentos relacionados.
- Dubuisson C., E. Poussel, J.M.Mermet, *J. Anal. At. Spectrom*, 1997, 12, 281.
- EPA Method 300.1, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1993.
- ESPA/CN-E/106-1994 Determination of total mercury content. Cold vapor atomic absorption spectrometric method.
- ESPA/CN-E/114 – 1998 Determinación de Elementos mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP- AES).
- Espinosa, J. A., Análisis cuantitativo de calcita en rocas zeolíticas, Trabajo de Diploma, Facultad de Física, Universidad de la Habana, 1990.
- European Commission, Opinion of the Scientific Committee on animal nutrition on undesirable substances in feed, 2003.
- http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scan/out126_bis_en.pdf.
- Fiedler, G., Wagner, R., Quantitative Thermal Analysis of montmorillonite in clays: *Z. Angew. Geol.*, Vol. 13, N0 262, CA. 68.14759, 1967.
- Gillman, G. P., A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils, *Aust. J. Soil Res.*, 17, p 129-139, 1979.
- Gillman, G. P., Sumpler, E. A., Modification of characteristic properties of soils, *J. Soil Res.*, 24, p 61-66. 1979.
- González, C.R., El análisis roentgenofásico cuantitativo de minerales en sistemas con microabsorción intensa, Tesis para la opción del grado de doctor en Ciencias Físico-Matemáticas, Facultad de Física, Universidad de La Habana. 1985.
- González, C.R., Roque-Malherbe, R., Shchukin, E.D., Theoretical principles for quantitative X-ray analysis in systems with high microabsorption, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 6, pág. 604-606.
- Hudeck, P., Method for the determination of CEC of natural zeolites, *Zeolites Congress*, Tokyo, 1991.
- Infante de los Reyes, G., González, C.R., Vega, N., Alonso, J.A., Gálvez, M., Análisis cuantitativo de fases en zeolitas cubanas. Método combinado, *Memorias del evento Zeolitas 91*, Parte 1, 127-129, Palacio de las Convenciones, Cuba. (1991).
- ISO 5666:1999 (E). Water Determination of mercury.
- ISO 78-4:1983, Layouts for Standards - Part 4: Standard for atomic absorption spectrometric analysis.
- J. E. Rodríguez Balseiro, A. Álvarez Alonso, L. Álvarez Toledo, L. Hechavarría Aguilera, Aplicación de la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) al análisis de minerales industriales, *Revista Cubana de Química* Vol 16, No.3, 2004 ISSN 0258-5595.
- Karathanasis, A.D, Hajek, B.F., Revisal methods for quantitative determination of mineral in soil clays, *Soil Science Soc. American Journal*, Vol 46, 2, USA. 1982.
- Kolthoff and Elving. *Treatise on analytical chemistry*. Part II. Analytical chemistry of the elements. Volumen 5. Page 281 and 297.
- Méndez, M. B., <http://www.etsia.upm.es/fedna/capitulos/2001CAPIX.pdf>, Metales pesados en alimentación animal.
- Mermet J.M., *Anal. Chim. Acta*, 1991, 250, 85.

- Minato, H., Namba, H., Nobutaka, I., Thermal behaviours on clinoptilolite, Part 1, in: Contribution from the Geoscience Institute, Hyogo University of Teacher Education, Vol 12, No,5, 101-112, Japan. (1984).
- Minato, H., Standardization of methods for zeolites speciality determination and techniques for zeolite resources utilization, 1991.
- NC 1:2005, Reglas para la estructura, redacción y edición de las Normas Cubanas y otros documentos relacionados.
- NC 333:2004, Guía para la elaboración de Normas de Producto.
- NC-ISO 78-2:2004, Química. Disposiciones para las Normas. Parte 2: Métodos de análisis químico.
- NEIB 1360-31:2003, Minerales No metálicos. Manual de Especificaciones.
- NR IB 1132:91, Minerales. Zeolita. Preparación de muestras para ensayos de laboratorio.
- NR IB 1133:91, Minerales. Zeolitas. Determinación de elementos nocivos en muestras de zeolitas.
- NR IB 1135:91, Minerales. Zeolitas. Determinación del intercambio catiónico total. Método del cloruro de amonio.
- NR IB 525:86, Zeolita. Determinación de la presencia mediante calores de inmersión.
- Rodríguez, B.J., Cilano, C.G. y otros, "Evaluación de contaminantes en cloruro de sodio grado alimentario mediante uso de técnicas de Espectroscopia Atómica". Primera Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias 2005.
- Rodríguez, G., Propiedades Físico-Químicas y Aplicación Industrial de la Clinoptilolita natural, Tesis de Doctor en Ciencias Físico-Matemáticas, Centro Nacional de investigaciones Científicas, la Habana 1987.
- Romero X., E. Poussel, J.M. Mermet, Spectrochim. Acta, Part B, 1997, 52, 495.
- Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 20th. Edition. 1998.
- Todolí J.L., Gras, V., Hernandis, J., J. Anal. At. Spectrom, 2002, 17, 142.
- UNE EN 12485:2001, Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Carbonato de calcio, Cal y Dolomita calcinada. Métodos de análisis.
- Van Veen E.H., M.T.C. de Loos-Vollebregt. J. Anal. At. Spectrom, 1999, 14, 831.
- Vega, N. Análisis cuantitativo de clinoptilolita-heulandita y mordenita en zeolitas cubanas, Archivo LACEMI "José Isaac del Corral", 1988.
- Villanueva M., Pomares, M., Catasús, M., Química Analítica, 2000, 19, 39.
- Villanueva, M., Catasús, M., Salin, E., Pomares, M., J. Anal. At. Spectrom, 2000a, 15, 877.