

Optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría UV/Vis

Sebastián Omar Camelino¹, Mariana Minchiotti^{1,2},
Raúl Bariles¹, Roger López Padilla¹,
Jerónimo Colazo¹

¹ Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Córdoba, Argentina.

e-mail: sebascamelino@gmail.com

² Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Córdoba, Ing Agr. Felix Aldo Marrone 746 - Ciudad Universitaria, Córdoba, Córdoba, Argentina.

e-mail: minchio@agro.unc.edu.ar; rabariles@gmail.com; rogerlopez58@hotmail.com; jeronimoalbertocolzo@gmail.com

RESUMEN

La recuperación de metales valiosos (como el Cu, Au, Ag, Pt, Pd, etc.), contenidos en las placas de circuito impreso (PCB's) provenientes de chatarra electrónica, mediante vías hidrometalúrgicas alternativas a las actualmente empleadas en la minería, constituye el principal objetivo del grupo de investigación.

Una de las mayores dificultades que enfrentan los investigadores del proyecto, radica en la falta de disponibilidad de una técnica adecuada, simple, confiable y rápida para la determinación cuantitativa y cualitativa de dichos valores metálicos contenidos en las soluciones experimentales.

En este trabajo se informan los resultados preliminares obtenidos al llevarse a cabo distintas experiencias de laboratorio orientadas a la construcción y calibración de curvas patrones para la determinación de oro, a partir de la espectrofotometría de absorción UV-Visible. Tales experiencias se realizaron mediante el empleo de oro puro disuelto en una solución de agua regia (preparada con tres partes de HCl y una de HNO₃), la ulterior extracción del mismo con un solvente orgánico (metil-isobutil-cetona o MIBK) y la observación en el espectrofotómetro de las soluciones orgánicas diluidas. En esta última etapa se han tenido en cuenta tanto espectros de absorción directa como derivativa de segundo orden. Además, se ha comprobado la aplicabilidad de la técnica de análisis en muestras trituradas de PCB's.

Los resultados obtenidos indican que es posible la construcción de una curva patrón utilizando longitudes de onda en torno a los 332 nm y el método se puede llevar a cabo con muestras de tarjetas electrónicas trituradas.

Palabras clave: Espectrofotometría, oro, RAEE, MIBK, calibración

ABSTRACT

The main objective of the research group is the recovery of valuable metals (contained in PCB's) such as Cu, Au, Ag, Pt, Pd, etc., by hydrometallurgical alternatives to the current ones used in mining.

One of the biggest difficulties that has encountered the research group is the lack of availability of an adequate, simple and reliable quantitative and qualitative determination technique of such metal values contained in the experimental technical solutions.

This paper presents the preliminary results obtained in carrying out various laboratory experiments aimed at building calibration curves and patterns to determine gold contents by UV/VIS absorption spectrophotometry technique. These experiments were carried on by dissolution of pure gold in an aqua regia solution (made with three parts of HCl per each of HNO₃). Afterwards, the gold was extracted from the aqueous solution by an organic solvent (methyl-isobutyl-ketone or MIBK) and diluted solutions were analyzed with the spectrophotometer. Both direct absorbance spectra and second order derivative spectra were taken into consideration. Besides, it was evaluated the feasibility of applying this analysis technique on shredded samples of PCB's.

The results showed that it is possible the construction of a standard curve using wavelengths around 332 nm and the analytical method is applicable to shredded electronic cards.

Keywords: Spectrophotometry, gold, E-waste, MIBK, calibration

1. INTRODUCCIÓN

Dado el creciente desarrollo tecnológico, sumado al crecimiento de la sociedad de consumo, el material electrónico de desecho constituye una invaluable fuente secundaria de recursos. Se estima que en el 2014 se han desechado 41,8 millones de toneladas de chatarra electrónica o residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) [1]. Considerando que de esa cantidad de RAEE, sea recuperable el 95%, representaría un total de 39,71 millones de toneladas de material disponible y apto para reintegrarse al ciclo productivo. En cuanto a contenidos metálicos valiosos, es posible encontrar considerables cantidades de Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Nb, Ta, Ni, etc. [2]

Comúnmente en la minería, la metalurgia extractiva del oro se realiza en gran medida mediante procesos que emplean el cianuro como agente lixivante. A su vez, existen procesos alternativos de extracción a partir de menas secundarias que emplean soluciones de impacto mucho menos nocivo al medioambiente, tales como el tiosulfato de amonio, la tiourea, el empleo de haluros, etc. Dichos procesos, están siendo ampliamente investigados en el departamento de Ingeniería Metalúrgica, utilizando placas de circuito impreso (PCB's) provenientes de chatarra electrónica como materia prima.

A diferencia de los contenidos de oro que se pueden encontrar en general en la minería (22,2 g/ton), para el caso de las placas de circuito impresos (Printed Circuit Boards o PCB's) provenientes de RAEE, se estima una concentración promedio de 130 ppm [3]. Esto último, representa una gran dificultad en la caracterización de las muestras como consecuencia de que las técnicas convencionales de análisis están basadas en límites de detección muy inferiores a los citados y al realizar las diluciones necesarias para la cuantificación, el error introducido resulta considerable.

Una de las mayores dificultades que enfrenta el grupo de investigación radica en la falta de disponibilidad de una técnica adecuada, simple, confiable, económica y rápida para la determinación cuantitativa y cualitativa de dichos valores metálicos contenidos en las soluciones experimentales. [4,5] Es por ello, que se ha empezado a prestar especial atención al desarrollo de técnicas de análisis alternativas a la espectrometría ICP (MS u OES) o de absorción atómica. Es en este contexto, que la espectrofotometría de absorción UV-Visible resulta ser una técnica capaz de sortear los inconvenientes mencionados.

En este trabajo se informan los resultados preliminares obtenidos al llevarse a cabo distintas experiencias de laboratorio orientadas a la construcción y calibración de curvas patrones para la determinación de oro, a partir de la espectrofotometría de absorción UV-Visible [6]. Los resultados obtenidos indican que es posible la construcción de una curva patrón utilizando longitudes de onda en torno a los 332 nm. A su vez, tales resultados han sido aplicados para la determinación cuantitativa de oro en una muestra de chatarra electrónica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Espectrofotometría UV/Vis

Mediante la espectrofotometría UV/Visible, es posible detectar la absorbancia de determinados elementos cromóforos en el rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 700 nm, es decir, desde el cercano UV (190 a 400 nm) hasta todo el espectro visible (400 a 700 nm) inclusive. Esta técnica se basa en la capacidad de las moléculas en solución de absorber la radiación incidente, ya sea en forma total o parcial. La eficiencia con la cual las moléculas absorben energía a una determinada longitud de onda, depende de la estructura atómica y de distintas condiciones del medio (temperatura, pH, fuerza iónica, etc.).

Se define la transmitancia T de una solución como la relación porcentual entre la intensidad inicial I_0 incidente a través de una solución y la transmitida I_t detectada en un sensor. Es decir,

$$T = \frac{I_0}{I_t} \times 100 \quad (1)$$

Además, la absorbancia A de una solución se define como:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2)$$

Cuando la intensidad de la radiación transmitida I_t es igual a la intensidad de radiación incidente I_0 , la transmitancia $T=100\%$ y la absorbancia de la solución es nula.

La Ley de Beer establece una relación lineal entre la absorbancia A de una solución y su concentración C [M], de la siguiente forma:

$$A = lC\varepsilon \quad (3)$$

Donde:

A: absorbancia

l : longitud o distancia recorrida a través de la solución [cm]

C: concentración [M]

ε : coeficiente de extinción [$M^{-1}cm^{-1}$]

El coeficiente de extinción ε es propio de cada cromóforo y la Ley de Beer así expresada se cumple para soluciones diluidas. Al aumentar la concentración, empiezan a intervenir fenómenos de interferencia y dispersión, dado el mayor número de moléculas en solución. [7]

2.2 Curvas de calibración

Dichas experiencias consistieron inicialmente en la preparación de una solución madre de oro puro (99,66 % de pureza, Figura 1) disuelto en agua regia (3 partes de HCl por una de HNO₃ y 100 mgAu/l) y la posterior extracción selectiva empleando HCl (3 M) como fase acuosa y metil-isobutil-cetona (MIBK) como solvente orgánico. Luego de la extracción, se han tomado distintas alícuotas y se prepararon soluciones comprendidas entre 10 $\mu gAu/mL$ y 100 $\mu gAu/mL$ para la observación en el espectrofotómetro de UV/VIS Hewlett-Packard HP 8452 (resolución de 2 nm).



Figura 1: Muestra de oro (99,66 % de pureza) posteriormente disuelta en agua regia.

2.3 Espectrofotometría directa y derivativa de segundo orden

Al obtener espectros de absorbancia directa, se obtienen picos específicos para cada elemento particular a una cierta longitud de onda (Figura 2). Si consideramos una expresión genérica para la función de absorbancia como la expuesta por la Ley de Beer (Ec. (3)), y la derivamos con respecto a la longitud de onda λ , se obtiene una ecuación de la siguiente forma:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\varepsilon}{d\lambda} Cl \quad (4)$$

Esta última expresión indica la tasa de variación de la absorbancia con respecto a la longitud de onda, y al ser graficada, los picos que aparecían en la función sin derivar ahora cruzarían el eje de las abscisas. Si se deriva nuevamente la ecuación (4), se obtiene la ecuación (5) y la función tiene un pico negativo a la misma longitud de onda que aquel presente en el espectro de absorbancia directa (Figura 3). [8]

$$\frac{d^2 A}{d\lambda^2} = \frac{d^2 \epsilon}{d\lambda^2} Cl \quad (5)$$

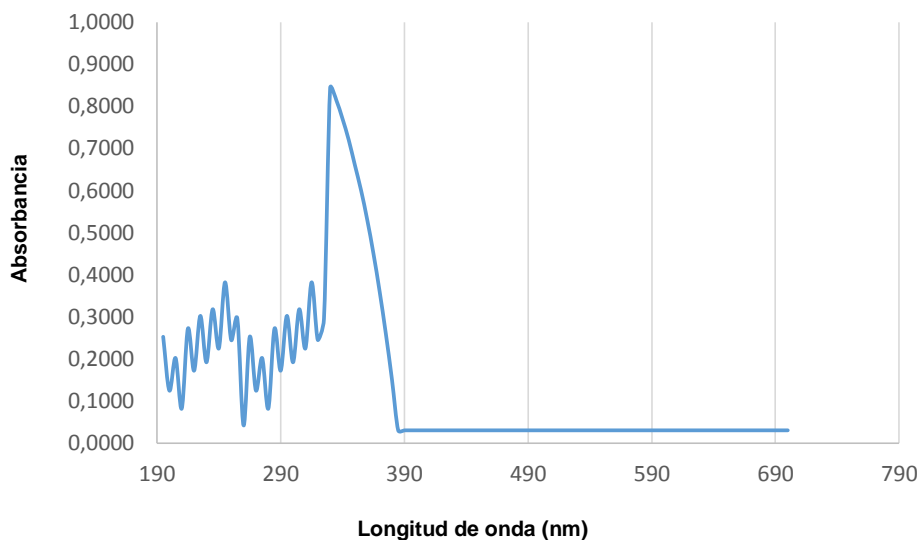


Figura 2: Espectro de absorción por medida directa de absorbancia

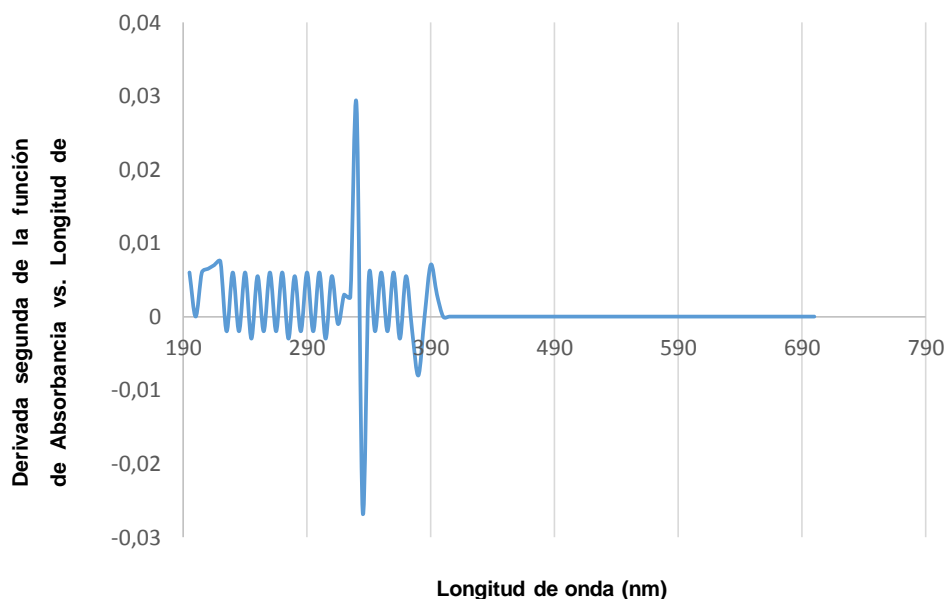


Figura 3: Espectro obtenido por medición derivativa de segundo orden

Los espectros de absorción por medida directa de absorbancia y derivativa de segundo orden (Figuras 2 y 3 respectivamente), permiten obtener dos valores distintos para cada concentración de Au, y de esta forma establecer dos funciones distintas (“Concentración de Au [mM] vs. Absorbancia directa a 332 nm” y “Negativo de la derivada segunda (a 332 nm) vs. Concentración de Au [mM]”) que permitan la verificación del método.

2.4 Ensayos con muestras de RAEE

Una vez obtenidas las ecuaciones de las curvas de calibración tanto para mediciones de absorbancia directa como derivativa de segundo orden, se llevaron a cabo pruebas en muestras de provenientes de RAEE. Dichas

muestras consistieron en material pulverizado a partir de placas de circuitos impresos PCB's (Figura 4) y, consecuentemente, disueltas en H_2SO_4 con el objeto de extraer el cobre presente. Una vez filtrada la solución de H_2SO_4 , se llevó a cabo el procedimiento descrito en la sección anterior con el material sólido resultante de la filtración. Además, se ha tenido en cuenta una pequeña cantidad de partículas doradas que resultaban visibles y distinguibles después de la trituración (previo a la lixiviación con H_2SO_4).



Figura 4: Muestras trituradas de PCB's.

3. RESULTADOS

3.1 Curvas de calibración

En la Tabla 1 se pueden ver las mediciones obtenidas a 332 nm tanto para espectros de absorción medidos en absorbancia directa como derivativa de segundo orden.

Tabla 1: Resultados obtenidos para las mediciones de absorbancia directa y derivativa de segundo orden a una longitud de onda de 332 nm.

CONCENTRACIÓN [mM]	ABSORBANCIA A 332 NM	SEGUNDA DERIVADA
0,01	$0,063 \pm 1,1 \times 10^{-2}$	$-2,89 \times 10^{-3} \pm 2,25 \times 10^{-4}$
0,12	$0,430 \pm 2,9 \times 10^{-2}$	$-8,27 \times 10^{-3} \pm 1,77 \times 10^{-3}$
0,3	$0,993 \pm 5,0 \times 10^{-2}$	$-2,11 \times 10^{-2} \pm 2,02 \times 10^{-3}$
0,61	$1,600 \pm 3,2 \times 10^{-2}$	$-3,03 \times 10^{-2} \pm 1,99 \times 10^{-3}$
1,21	$1,748 \pm 6,2 \times 10^{-2}$	$-2,42 \times 10^{-2} \pm 3,81 \times 10^{-3}$

A partir de estos datos, se han realizado las gráficas correspondientes a ambos tipos de mediciones (considerando que se tuvieron en cuenta los valores absolutos de aquellos correspondientes a las segundas derivadas). Los gráficos obtenidos por medio del empleo del software GraFit pueden verse en las Figuras 5 y 6 respectivamente.

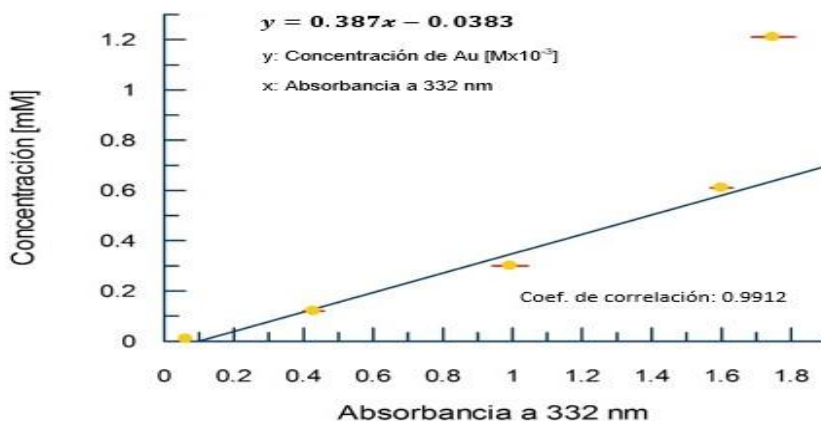
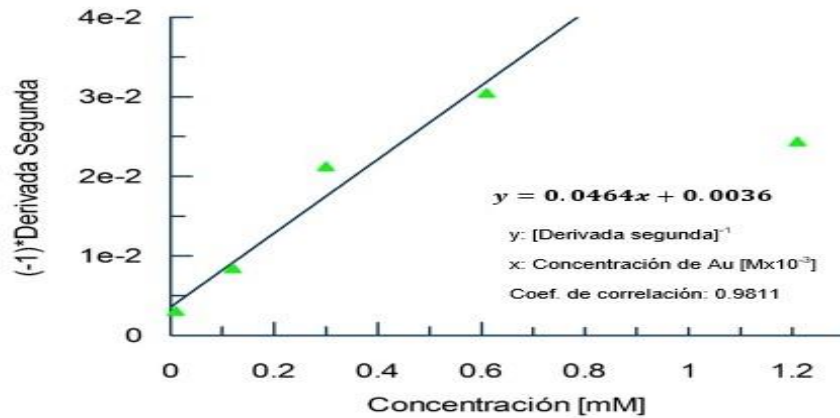


Figura 5: Concentración de Au [mM] vs. Absorbancia directa a 332 nm.**Figura 6:** Negativo de la derivada segunda (a 332 nm) vs. Concentración de Au [mM]

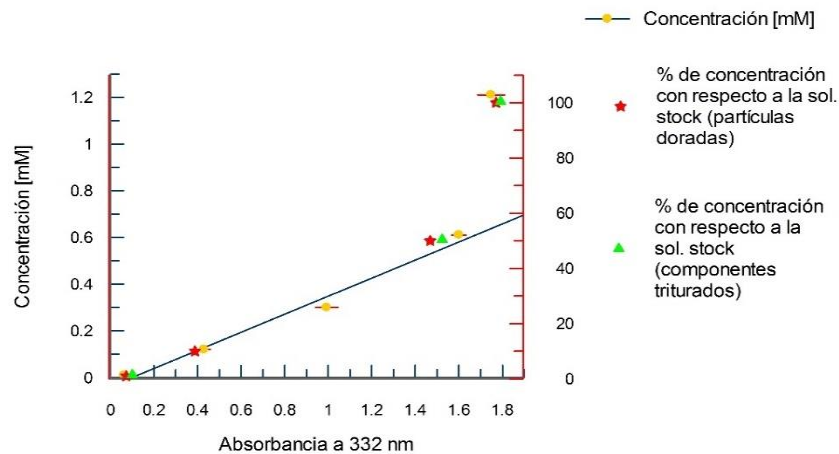
A partir de ambas gráficas, puede apreciarse que tanto la absorbancia directa como la función de derivada segunda para longitudes de onda de 332 nm (picos en las figuras 2 y 3), varían linealmente con la concentración como lo describen las ecuaciones correspondientes a las figuras 5 y 6 respectivamente. Sin embargo, tal comportamiento lineal deja de ser evidente a concentraciones de Au mayores a 0,61 mM. Esto último está en concordancia con lo predicho por la Ley de Beer, la cual establece que a elevadas concentraciones es muy probable que se pierda la linealidad como consecuencia de fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etc. [7]

Al reemplazar los valores de la tabla 1 en las ecuaciones, los valores de concentración para ambas funciones convergen hacia un valor común en torno a aquella empleada en la etapa experimental.

3.2 Ensayos con muestras de RAEE

Los resultados obtenidos con muestras de RAEE (partículas doradas separadas después de la trituration y por otro lado, las PCB's trituradas y lixiviadas con H_2SO_4) pueden ser observados en la Figura 7.

Nuevamente, se observa una buena correlación entre las diluciones realizadas para obtener la curva patrón y aquellas hechas con material electrónico en el cual se desconocía la concentración de Au. Mediante los cálculos, se ha podido comprobar que la concentración de Au en las PCB's provenientes de los RAEE empleados es de 125 ppm, lo cual concuerda con los ensayos previamente realizados mediante las técnicas de espectroscopia ICP-MS y de absorción atómica. [3]

**Figura 7:** Resultados obtenidos con muestras provenientes de RAEE

4. CONCLUSIONES

Los mayores picos de absorción para el Au han sido encontrados a 332 nm.

Mediante la espectroscopia UV/Vis se ha podido trazar una curva patrón para la determinación cuantitativa de Au en muestras de chatarra electrónica.

Considerando la correlación obtenida para concentraciones comprendidas entre 0.01 y 0.61 mM, es posible determinar la concentración de Au mediante la aplicación del método estudiado con un error estimado de 5 %.

A concentraciones de Au mayores a 0,61 mM, deja de cumplirse la ley de Beer para el método considerado.

La concentración de Au de las PCB's ensayadas es de 125 ppm. Lo cual es coincidente con otros ensayos realizados al mismo material en trabajos anteriores. [3]

Con la ayuda del método, se podrán hacer ensayos rápidos, confiables y económicos a muestras auríferas.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba.

A la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Córdoba.

A la Asociación Argentina de Materiales (SAM).

A todos aquellos que han aportado y lo siguen haciendo con el material electrónico de descarte, que constituye la principal materia prima de todo un gran proyecto de investigación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] KUEHR, R., MAGALINI, F., BALDÉ, C. P., *eWaste en América Latina. Análisis estadístico y recomendaciones de política pública*, United Nations University – Institute of the Advanced Study of Sustainability, GSMA, Brasíla, DF, 2015.
- [2] CHATTERJEE, S., KUMAR, K., “Effective electronic waste management and recycling process involving formal and non-formal sectors”, *International Journal of Physical Sciences*, v. 4, n. 13 pp. 893-905, Dic. 2009.
- [3] CAMELINO, S., RAO, J., LÓPEZ PADILLA, R., “Initial studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones”, *Procedia Materials Science*, v. 9, pp 105-112, Jul. 2015.
- [4] ROWLAND, J. *Trace Analysis of Gold by Atomic Absorption – a Review*, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, 2010.
- [5] FOUAD, H. K., ELRAKAIBY, R. M., HASHIM, M. D., “The application of flame atomic absorption for gold determination in some of its bearing rocks”, *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 6, n. 5, pp. 411-421, Abr. 2015.
- [6] RODRÍGUEZ, Y., RODRÍGUEZ, I. V., PRIETO GARCÍA, J. O., *et al.*, “Uso de la espectrofotometría UV/VIS para la determinación de oro en muestras geológicas”, In: *IV Congreso Cubano de Minería, IV Simposio Minería y Metalurgia*, MIN5-P34, La Habana, Abr. 2011.
- [7] DÍAZ, N. A., BÁRCENA RUIZ, J. A., FERNÁNDEZ REYES, E., *et al.*, Universidad de Córdoba, https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf. Accedido en mayo del 2015.
- [8] OWEN, A. J., *Uses of Derivative Spectroscopy. Application Note*, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, 1995.