



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**APLICACIÓN Y PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA EN LA DETERMINACIÓN DE ZINC
POR COMPLEJOMETRÍA UTILIZANDO EDTA COMO TITULANTE Y 3,3 DIMETILNAFTIDINA
COMO INDICADOR PARA SU USO DENTRO DEL ANÁLISIS DE MUESTRAS
PROCEDENTES DE MINAS CON CONTENIDO DE HIERRO Y MATERIAL ORGÁNICO**

Gerardo Antonio de León Izeppi

Asesorado por el Ing. Qco. Mariano Arturo Eskenasy

Guatemala, enero de 2012

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**APLICACIÓN Y PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA EN LA DETERMINACIÓN DE ZINC
POR COMPLEJOMETRÍA UTILIZANDO EDTA COMO TITULANTE Y 3,3 DIMETILNAFTIDINA
COMO INDICADOR PARA SU USO DENTRO DEL ANÁLISIS DE MUESTRAS
PROCEDENTES DE MINAS CON CONTENIDO DE HIERRO Y MATERIAL ORGÁNICO**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

GERARDO ANTONIO DE LEÓN IZEPI

ASESORADO POR EL ING. QCO. MARIANO ARTURO ESKENASY

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, ENERO DE 2012

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

| | |
|------------|-------------------------------------|
| DECANO | Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos |
| VOCAL I | Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno |
| VOCAL II | Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco |
| VOCAL III | Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón |
| VOCAL IV | Br. Juan Carlos Molina Jiménez |
| VOCAL V | Br. Mario Maldonado Muralles |
| SECRETARIO | Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez |

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

| | |
|------------|--------------------------------------|
| DECANO | Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos |
| EXAMINADOR | Ing. Estuardo Edmundo Monroy Benitez |
| EXAMINADOR | Ing. Jorge Mario Estrada Asturias |
| EXAMINADOR | Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada |
| SECRETARIO | Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez |

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

APLICACIÓN Y PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA EN LA DETERMINACIÓN DE ZINC POR COMPLEJOMETRÍA UTILIZANDO EDTA COMO TITULANTE Y 3,3 DIMETILNAFTIDINA COMO INDICADOR PARA SU USO DENTRO DEL ANÁLISIS DE MUESTRAS PROCEDENTES DE MINAS CON CONTENIDO DE HIERRO Y MATERIAL ORGÁNICO

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 25 octubre de 2010.


Gerardo Antonio de León Izeppi

Guatemala, 07 de noviembre de 2011

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
Director Escuela de Ingeniería Química
Universidad de San Carlos de Guatemala

Ingeniero Álvarez:

Por este medio hago constar que he revisado y aprobado el Informe Final del Trabajo de Graduación, del estudiante GERARDO ANTONIO DE LEÓN IZEPPÍ, con carné 2007-14416, el cual se titula: **"Aplicación y propuesta de una metodología en la determinación de Zinc por complejometría utilizando EDTA como titulante y 3,3 dimetilnaftidina como indicador para su uso dentro del análisis de muestras procedentes de minas con contenido de hierro y material orgánico"**.

En base a lo anterior, lo someto a su consideración a efecto de continuar con el trámite respectivo para su aprobación.

Sin otro motivo particular, me suscribo de usted,

Atentamente,



Ing. Qco. Arturo Mariano Eskenasy
ASESOR
Colegiado 415



Guatemala, 17 de noviembre 2011
Ref.EIQ.TG.291.2011

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el **Acta TG-206-2011-B-IF** le informo que reunidos los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del informe final del trabajo de graduación, para optar al título de INGENIERO QUÍMICO al estudiante universitario, **Gerardo Antonio de León Izeppi**, identificado con carné No. **2007-14416**, titulado: **"APLICACIÓN Y PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA EN LA DETERMINACIÓN DE ZINC POR COMPLEJOMETRÍA UTILIZANDO EDTA COMO TITULANTE Y 3,3 DIMETILNAFTIDINA COMO INDICADOR PARA SU USO DENTRO DEL ANÁLISIS DE MUESTRAS PROCEDENTES DE MINAS CON CONTENIDO DE HIERRO Y MATERIAL ORGÁNICO"**, el cual ha sido asesorado por el Ingeniero Químico **Mario Arturo Eskenasy**.

Habiendo encontrado el referido informe final **satisfactorio**, se procede a recomendarle autorice al estudiante **de León Izeppi**, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"

Inga. **Teresa Usely de León Arana, M.Sc.**
COORDINADORA
Tribunal que revisó el informe final
Del trabajo de graduación



C.c.: archivo



El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **GERARDO ANTONIO DE LEÓN IZEPI**, titulado: "APLICACIÓN Y PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA EN LA DETERMINACIÓN DE ZINC POR COMPLEJOMETRÍA UTILIZANDO EDTA COMO TITULANTE Y 3,3 DIMETILNAFTIDINA COMO INDICADOR PARA SU USO DENTRO DEL ANÁLISIS DE MUESTRAS PROCEDENTES DE MINAS CON CONTENIDO DE HIERRO Y MATERIAL ORGÁNICO". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

Ing. Guillermo Guillermo Álvarez Mejía; C.Dr.

DIRECTOR

Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, enero de 2012

Cc: Archivo
WGAM/ale



DTG. 018.2012.

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **APLICACIÓN Y PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA EN LA DETERMINACIÓN DE ZINC POR COMPLEJOMETRÍA UTILIZANDO EDTA COMO TITULANTE Y 3,3 DIMETILNAFTIDINA COMO INDICADOR PARA SU USO DENTRO DEL ANÁLISIS DE MUESTRAS PROCEDENTES DE MINAS CON CONTENIDO DE HIERRO Y MATERIAL ORGÁNICO**, presentado por el estudiante universitario **Gerardo Antonio de León Izeppi**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Ing. Murphy Olimpo Paiz Recinos
Decano



Guatemala, 18 de enero de 2012.

/gdech

ACTO QUE DEDICO A:

| | |
|--|--|
| Dios | Por cuidarme y llenar de bendiciones mi vida. Porque creyendo en ti puedo confiar en que toda acción digna y buena tiene recompensa. |
| A mis padres | Por estar siempre presente, por brindarme el amor incondicional que sólo un padre puede dar. Por todos los consejos, por apoyarme en los buenos y malos momentos de mi vida. |
| A mis amigos y compañeros | Por su cariño y afecto y por los buenos y malos momentos compartidos. Por hacer mi vida más plena y feliz. |
| A la Universidad de San Carlos de Guatemala | Por proveerme no sólo de educación, sino también de amigos, compañeros, alegrías y tristezas. Siempre un orgullo y honor ser sancarlista. |

AGRADECIMIENTOS A:

**Ing. Mariano Arturo
Eskenasy**

Por su contribución en este trabajo de graduación, por su tiempo y paciencia.

Inga. Licely de León

Por su ayuda y paciencia durante la realización de este trabajo de graduación

Ing. César García

Por su sabiduría, experiencia y por compartir su conocimiento.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|------|
| ÍNDICE DE ILUSTRACIONES | V |
| LISTA DE SÍMBOLOS | IX |
| GLOSARIO | XI |
| RESUMEN | XIII |
| OBJETIVOS/HIPÓTESIS | XVII |
| INTRODUCCIÓN | XIX |
| | |
| 1. ANTECEDENTES | 1 |
| | |
| 2. MARCO TEÓRICO | 5 |
| 2.1. Equilibrio químico | 5 |
| 2.1.1. Principio de Le Chatelier | 6 |
| 2.1.2. Producto de solubilidad | 7 |
| 2.1.2.1. Separaciones por precipitación | 8 |
| 2.1.2.2. Hidróxidos | 9 |
| 2.1.2.3. Precipitación fraccionada a pH controlado | 9 |
| 2.1.2.4. Coloides | 10 |
| 2.2. Análisis volumétrico | 10 |
| 2.2.1. Tipos de valoraciones | 13 |
| 2.2.1.1. Valoraciones ácido-base | 13 |
| 2.2.1.2. Valoraciones redox | 13 |

| | | |
|------------|---|----|
| 2.2.1.3. | Valoraciones de formación de complejos | 13 |
| 2.2.1.3.1. | Valoración utilizando EDTA | 14 |
| 2.2.1.3.2. | Complejos metal-quelato | 15 |
| 2.2.1.3.3. | Equilibrios complejos | 20 |
| 2.2.1.3.4. | Competición del EDTA con otros ligandos | 21 |
| 2.2.1.3.5. | Valoración directa | 22 |
| 2.2.1.3.6. | Valoración por retroceso | 22 |
| 2.2.2. | Indicadores | 22 |
| 2.2.3. | Reacciones específicas | 23 |
| 2.2.4. | Zinc | 23 |
| 2.2.5. | Hierro | 23 |
| 2.2.6. | Ferricianuro | 24 |
| 2.2.7. | 3,3 Dimetilnaftidina | 25 |
| 3. | DISEÑO METODOLÓGICO | 27 |
| 3.1. | Variables | 27 |
| 3.1.1. | Variables independientes | 28 |
| 3.1.2. | Variables dependientes | 30 |
| 3.2. | Delimitación de campo de estudio | 30 |
| 3.3. | Recursos humanos disponibles | 31 |
| 3.4. | Recursos materiales disponibles | |

| | | |
|--------|---|----|
| | (Equipo, cristalería, reactivos) | 31 |
| 3.4.1. | Materia prima y reactivos | 31 |
| 3.4.2. | Cristalería | 32 |
| 3.4.3. | Equipos | 32 |
| 3.5. | Técnica cualitativa o cuantitativa | 33 |
| 3.6. | Recolección y ordenamiento de la información | 34 |
| 3.7. | Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información | 36 |
| 3.7.1. | Determinación de Zinc | 36 |
| 3.7.2. | Determinación de pH | 43 |
| 3.7.3. | Preparación amina | 43 |
| 3.7.4. | Preparación de solución acetato de sodio | 43 |
| 3.7.5. | Solución en blanco | 44 |
| 3.7.6. | Tabulación de datos | 45 |
| 3.8. | Análisis estadístico | 46 |
| 4. | RESULTADOS | 49 |
| 5. | INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS | 57 |
| | CONCLUSIONES | 61 |
| | RECOMENDACIONES | 63 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 65 |
| | APÉNDICES | 67 |

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | Precipitación de plomo al adicionar yodo | 8 |
| 2. | Precipitado coloidal | 10 |
| 3. | Valoración de una muestra | 12 |
| 4. | Estructura del EDTA | 14 |
| 5. | Formación de complejos con EDTA | 17 |
| 6. | pH mínimo para titulación adecuada de diversos iones metálicos con EDTA | 18 |
| 7. | Curvas de titulación de Ca^{+2} versus EDTA a pH 7 y 10 | 19 |
| 8. | Fracción de especies de EDTA en función del pH | 20 |
| 9. | Diseño general técnica cuantitativa | 33 |
| 10. | Determinación de Zinc al variar número de días de preparación de ferricianuro y filtración de la muestra | 53 |
| 11. | Determinación de Zinc al variar concentración de ferricianuro en la muestra | 53 |
| 12. | Porcentaje de error en la determinación de Zinc al variar número de días de preparación de ferricianuro y filtración de la muestra | 54 |
| 13. | Porcentaje de error en la determinación de Zinc al variar concentración de ferricianuro en la muestra | 54 |

TABLAS

| | | |
|----|--|---|
| I. | pH aproximado de precipitación de los hidróxidos | 9 |
|----|--|---|

| | | |
|-------|---|----|
| II. | Constantes de Formación del EDTA | 16 |
| III. | Fracción Zinc en concentraciones de amoniaco seleccionadas | 21 |
| IV. | Definición operacional de las variables, para la determinación del porcentaje de Zinc | 27 |
| V. | Evaluación de la preparación del ferricianuro y la precipitación con filtración de la muestra | 34 |
| VI. | Evaluación de la concentración de ferricianuro dentro la muestra | 35 |
| VII. | Determinación de Zinc porcentual por medio de EDTA | 45 |
| VIII. | Celda arreglo para el análisis de varianza de dos factores | 46 |
| IX. | Ecuaciones para el análisis de varianza de dos factores | 47 |
| X. | Celda arreglo para el análisis de varianza de un factor | 48 |
| XI. | Ecuaciones para el análisis de varianza de un factor | 48 |
| XII. | Factor promedio en la determinación de Zinc con una concentración de EDTA de 0,05 M | 49 |
| XIII. | Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y sin filtrar | 49 |
| XIV. | Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y sin filtrar | 50 |
| XV. | Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y con filtración | 50 |
| XVI. | Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y con filtración | 51 |
| XVII. | Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, con 0,006 g de ferricianuro | 51 |

| | | |
|--------|--|----|
| XVIII. | Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, con 0,003 g de ferricianuro | 52 |
| XIX. | Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, con 0,0005 g de ferricianuro | 52 |
| XX. | Comparación de costos y tiempo de análisis respecto a SGS y laboratorio de la mina Caquipec | 55 |
| XXI. | Condiciones propuestas para la metodología en la determinación de Zinc | 55 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolo | Significado |
|--------------------|-----------------------------|
| σ | Desviación estándar |
| $^{\circ}\text{C}$ | Grados Celsius |
| gl | Grado de libertad |
| g | Gramo |
| H1 | Hipótesis investigación |
| H0 | Hipótesis nula |
| Ha | Hipótesis alternativa |
| km | Kilometro |
| kwh | Kilowatt-hora |
| L | Litro |
| m | Masa |
| \bar{X} | Media aritmética (Promedio) |

| | |
|------------|--|
| mL | Militros |
| M | Molar |
| n | Número de datos |
| % | Porcentaje |
| pH | Potencial de hidrógeno |
| Q | Quetzal |
| SGS | <i>Société Générale de Surveillance</i> (Sociedad General de Vigilancia) |
| T | Temperatura |
| V | Volumen |

GLOSARIO

| | |
|-----------------------------|---|
| Catalizador | Compuesto que aumenta o disminuye la velocidad de reacción. |
| Concentración | Proporción o relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolvente. |
| Fase | Parte macroscópica de un sistema que tiene propiedades homogéneas. |
| Filtración | Proceso de separación de fases de un sistema heterogéneo, que consiste en hacer pasar una mezcla a través de un medio poroso. |
| Oxidante | Agente que acepta electrones y se reduce. |
| Precipitación básica | Procesos en el cual se forma un sólido debido a una disminución en la solubilidad. |
| Reductor | Agente que cede electrones y se oxida. |
| Solubilidad | Medida de la capacidad que tiene un compuesto de disolverse en un determinado medio. |

RESUMEN

El propósito del presente trabajo de graduación fue la propuesta y aplicación de una metodología para la determinación de Zinc en muestras mineras con contenido de hierro. El método utilizado consiste en la complejometría del metal Zinc con la sal sódica de EDTA y el uso de 3,3 dimetilnaftidina y ferricianuro como indicador.

Para llevar a cabo dicho objetivo, se evaluó el método variando la concentración de ferricianuro, el número de días de preparación del ferricianuro y la eliminación de hierro por medio de precipitación básica con filtración y su comparación respecto a análisis del laboratorio SGS.

Con base en los resultados se determinó que la cantidad de Zinc en muestras mineras varía significativamente al cambiar la concentración de ferricianuro, al eliminar el hierro por medio de precipitación básica y al variar el número de días de la preparación de ferricianuro cuando la muestra es filtrada.

La metodología que presentó el menor error de 2,49%, fue cuando se utilizó una concentración de 0,006 g/muestra, se precipitó y filtró el hierro y la preparación de ferricianuro fue menor a 4 días. La cual estadísticamente con un nivel de confianza de 0,90 es igual al valor de comparación de SGS.

OBJETIVOS

General

Proponer y aplicar una metodología en la determinación de Zinc para muestras procedentes de minas que contengan alto y bajo contenido de hierro, así como material orgánico.

Específicos

1. Determinar un factor para la medición de Zinc, utilizando Zinc estándar.
2. Determinar y comparar con análisis de SGS la variación producida en el porcentaje de Zinc utilizando precipitación y luego filtración.
3. Determinar y comparar con análisis de SGS la variación producida en el porcentaje de Zinc, al variar la concentración presente de ferricianuro.
4. Determinar y comparar con análisis de SGS la variación producida en el porcentaje de Zinc, al variar los días de preparación del ferricianuro.
5. Proponer una metodología final para la determinación de Zinc.

HIPÓTESIS

Investigación

H1

- Es posible proponer una metodología alterna a SGS para la determinación de Zinc con contenido de hierro y material orgánico.

Estadística

Ho

- El cambio en la concentración de ferricianuro no afecta en la determinación de Zinc.
- La precipitación básica y filtración de la muestra, no afecta en la determinación de Zinc.
- El número de días desde que se prepara el ferricianuro y su utilización no afecta en la determinación de Zinc.

Ha

- El cambio en la concentración de ferricianuro si afecta en la determinación de Zinc.

- La precipitación básica y filtración de la muestra, si afecta en la determinación de Zinc.
- El número de días desde que se prepara el ferricianuro y su utilización si afecta en la determinación de Zinc.

INTRODUCCIÓN

Guatemala, a pesar de no ser un país eminentemente minero, posee recursos minerales, debido a estudios realizados durante décadas, estas se pueden clasificar en cuatro regiones, dependiendo su localización geográfica. Los cuales a su vez se pueden clasificar en metálicos y no metálicos y estos recursos alimentan a las industrias con materia prima.

Por la alta demanda y amplio mercado que poseen los metales internacionalmente, es factible la extracción de dichos yacimientos, para ello, es necesario establecer el porcentaje contenido dentro dichas minas, esto se puede llevar a cabo por medio de análisis cuantitativos, por lo que en el presente trabajo se planteó una metodología y se aplicó para la determinación de Zinc dentro de la mina Caquipec, Alta Verapaz, Guatemala.

El Zinc es un metal utilizado en varias aplicaciones entre las cuales están: galvanizado del acero para protegerlo de la corrosión, baterías, metalurgia, fertilizantes, entre otras.

Con base a la caracterización de los yacimientos, se establece el costo del material extraído, es por ello, la importancia de un análisis confiable y seguro que sea adaptable a muestras de distinta procedencia.

1. ANTECEDENTES

En Guatemala, el uso de minerales data desde la época prehispánica, la civilización maya, hizo uso de rocas ígneas para la fabricación de martillos, altares, piedras de moler, esculturas, entre otros, durante la época colonial, la explotación de plomo, plata y oro fue muy considerable. La explotación abarca el área denominada Las Minas, ubicada a 12 km de Huehuetenango y a 8 km del municipio de Chiantla.

Otras minas se encuentran a 12 km al Oeste del área denominada Las Minas y se conocen con el nombre de Las Animas y Tórlon. Estas minas actualmente poseen el nombre de mina Esperanza y la mina Tórlon conserva su nombre colonial.

En la época de la independencia, por los años 1860 a 1870, se dió principio a la extracción de oro de los lavaderos en jurisdicción de Las Quebradas, Izabal. Por el año 1887 se emprendieron trabajos en el antiguo mineral abandonado de Sacramento en jurisdicción de Mataquescuintla, de Santa Rosa.

En 1898 y 1899 se iniciaron los trabajos de exploración en la zona de Concepción y Alotepeque, dando como resultado el descubrimiento de importantes depósitos de Zinc, plomo argentífero y cobre.

En Jalapa, en el año 1917, la compañía de los Ferrocarriles Internacionales, explotó las líneas de ferrocromo, extrayendo un total de 390 toneladas de dicho lugar.

En 1957, se inició la primera exploración de los depósitos lateríticos de níquel en el departamento de Izabal. En 1960, los derechos de exploración de níquel fueron transferidos a la International Nickel Company of Canada (INCO), fundándose así, EXMIBAL. En el 2004, Skye Resources adquirió EXMIBAL y en el 2005 EXMIBAL pasó a llamarse Compañía Guatemalteca de Níquel (CGN).

La valoración de zinc por volumetría y utilizando ferricianuro potásico como solución acuosa valorada fue realizada primeramente por M. Galletti, operando directamente en un medio ácido. C. Fahlberg modificó el procedimiento propuesto por Galletti, empleando uranilo como indicador externo, indicador que también fue utilizado por E. Murmann.

En 1905 Nissenson y Kettembeil proponen el uso de molibdato de cadmio como indicador para la determinación de Zinc. W. Cone y L. Cady introducen la difenilamina y difenilbencidina como indicadores internos en esta valoración, añadiendo un poco de ferricianuro potásico, para formar el par ferricianuro-ferrocianuro.

Posteriormente, en 1928 W. Scott utilizó como indicador el sulfato ferroso. Luego I. Tananaew y M. Georgobiani sugieren el rojo de metilo para la valoración de disoluciones neutras de Zinc.

En 1939, Evistavi y Barnabischvili basándose en que la sal compleja es floculada por iones Zinc y peptizada por iones ferricianuro proponen un nuevo método para la determinación de Zinc.

En 1943 H. Frost utilizó la o-dianisidina como indicador en la valoración de Zinc con ferricianuro potásico. Este mismo indicador es vuelto a usar más recientemente por A. Crawford y E. Bishop. En 1951 ha sido utilizado por R. Belcher y A. Nutten la naftidina como indicador muy sensible y su aplicación en análisis metalúrgicos. Por último Yoshio Fujita valoró Zinc con ferrocianuro potásico con una solución de iodo-almidón como indicador.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Equilibrio químico

El equilibrio químico es el estado en el que las concentraciones de los reactivos y productos no tienen cambio neto en el tiempo. La reacción se representa de la siguiente forma:



Donde A y B representan a los reactivos y C y D representan los productos. Las letras minúsculas a, b, c, d son los coeficientes de la reacción balanceada. El estado de equilibrio de una reacción química, a una temperatura dada, se define en términos de la composición de la mezcla denominada constante de equilibrio. La expresión matemática para la constante de equilibrio, K, de una reacción química, en función de las concentraciones en el estado de equilibrio es:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La constante de equilibrio expresa una relación que debe existir entre las concentraciones de los componentes de una reacción química cuando ésta se encuentre en equilibrio, como menciona Gilbert Ayres en el libro Análisis químico cuantitativo.

2.1.1. Principio de Le Chatelier

El principio de Le Chatelier establece que cuando un sistema está en equilibrio químico, el cambio de cualquiera de los factores que influyen en él, hará que se desplace el equilibrio de manera que se disminuya el efecto del cambio, según Ayres.

Los factores que influyen en el estado de equilibrio de una reacción química son la concentración, temperatura y presión. Es conveniente mencionar que la presencia de un catalizador no afecta el estado final de equilibrio, ellos solo afectan la velocidad con que se alcanza dicho equilibrio.

Si en el estado de equilibrio se añade una cierta cantidad de reactivo, se altera el equilibrio, provocando un aumento en la concentración de reactivos y, por lo tanto, un aumento de la velocidad de la reacción, hasta alcanzar un nuevo equilibrio.

Si la reacción reversible es exotérmica, es decir, que libera energía al exterior, un aumento de la temperatura desplazará el equilibrio hacia la formación de reactivos hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. Por el contrario si la reacción es endotérmica, causará un desplazamiento del equilibrio en sentido contrario.

Un catalizador no afecta el estado de equilibrio, sólo altera la velocidad en la cual se alcanza el equilibrio, es decir, en el punto de equilibrio las concentraciones de productos y reactivos no cambian.

Para las reacciones en fase gaseosa, un aumento de presión hará que el equilibrio se desplace en la dirección que resulte en una disminución de volumen y una disminución de presión hará que el equilibrio se desplace en la dirección que resulte en un aumento de volumen. Si en una reacción en fase gaseosa no hay cambio en el número de moles, el cambio de presión no tendrá efecto en el estado de equilibrio, caso que sucede de forma similar en una reacción en fase acuosa.

2.1.2. Producto de solubilidad

El producto de solubilidad es la constante de equilibrio para la reacción en la que una sal sólida se disuelve, liberando sus iones constituyentes en solución. Una solución está saturada con un sólido si contiene un exceso de sólido sin disolver.

La constante del producto de solubilidad para un ionógeno poco soluble establece el criterio para la formación de un precipitado. “Si el producto de la concentración molar de los iones, con sus exponentes correspondientes es menor que la constante de solubilidad del compuesto, la disolución no está saturada”.¹

La solubilidad de un compuesto iónico puede variar con la temperatura, dependiendo de la característica del compuesto. Al aumentar la temperatura la solubilidad en la mayoría de los casos aumenta, en otros disminuye y en otros se mantiene casi invariable.

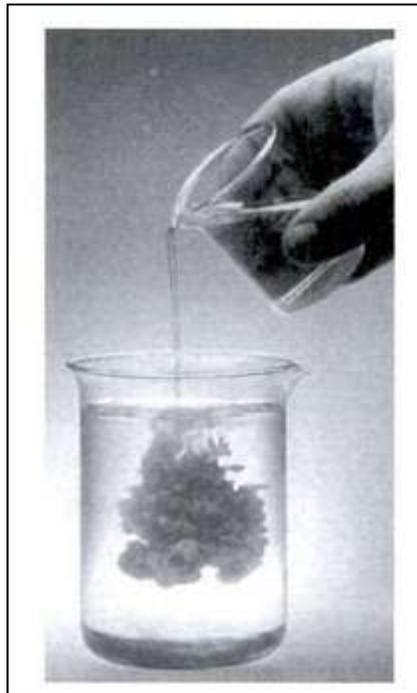
¹ AYRES, Gilbert. *Análisis Químico Cuantitativo*. p. 98.

2.1.2.1. Separaciones por precipitación

Las separaciones pueden llevarse de distintas maneras, en la mayor parte de estas separaciones se forma una nueva fase, en el caso de precipitación sólida a partir de una fase líquida. La fase separada debe contener todo el constituyente requerido sin ninguna interferencia.

Uno de los métodos más usados para la separación es la precipitación, el precipitado puede contener el constituyente deseado o la sustancia interferente relacionada con el mismo.

Figura 1. **Precipitación de plomo al adicionar yodo**



Fuente: HARRIS, Daniel. *Análisis químico cuantitativo*. p. 107.

2.1.2.2. Hidróxidos

Los hidróxidos de la mayoría de los elementos que se separan de la disolución por precipitación deben llamarse mejor óxidos hidratados, ya que llevan asociada al óxido una cantidad de agua indefinida. En la siguiente tabla se muestran elementos comunes y sus valores de pH de precipitación de sus hidróxidos.

Tabla I. **pH aproximado de precipitación de los hidróxidos**

| Elemento | pH |
|---------------------------|-----------|
| Pb (IV), Mn (IV) | <1 |
| Fe (III) | 3 – 4 |
| Al (III), Cr (III) | 5 – 6 |
| Cu (II), Pb (II), Fe (II) | 5 – 6 |
| Cd (II), Ni (II), Zn (II) | 7 – 8 |
| Mg (II) | 11 |
| Ca (II), Ba (II) | <12 |

Fuente: AYRES, Gilbert. *Análisis Químico Cuantitativo*. p. 157.

2.1.2.3. Precipitación fraccionada a pH controlado

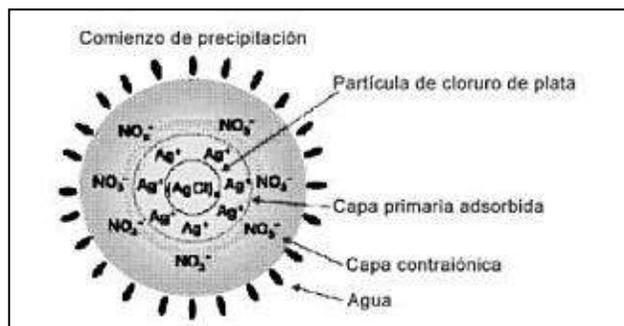
Los compuestos más utilizados para la precipitación de los cationes son los hidróxidos, sulfuros, oxalatos, fosfatos y carbonatos. Todos estos aniones provienen de ácidos débiles. Por consiguiente la concentración de ion hidrógeno controla la concentración de aniones.

Haciendo uso de los valores de los productos de solubilidad de los compuestos insolubles y de las constantes de ionización de los ionógenos débiles involucrados, es posible deducir por cálculo las separaciones posibles.

2.1.2.4. Coloides

Cuando una sustancia está dispersa en el seno de otra de forma que sus partículas tienen un tamaño aparente del orden de 1 a 200 micrómetros, se dice que están en condición coloidal. Las partículas dispersas son tan pequeñas que no se sedimentan y bajo la acción de la gravedad constituyen emulsiones.

Figura 2. **Precipitado coloidal**



Fuente: CABRERA, Néstor. *Fundamentos de química analítica básica*. p. 122.

2.2. Análisis volumétrico

El análisis volumétrico es un método común usado dentro del laboratorio para determinar una concentración desconocida de cierto analito. Debido a que la medición de un volumen juega un papel importante, este método se conoce como análisis volumétrico.

El proceso de adición de un volumen medido de la disolución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente buscado, se denomina valoración.

La disolución de concentración conocida se conoce como disolución patrón. El punto final de la valoración se aprecia por un cambio de alguna propiedad medible, en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la de la sustancia desconocida.

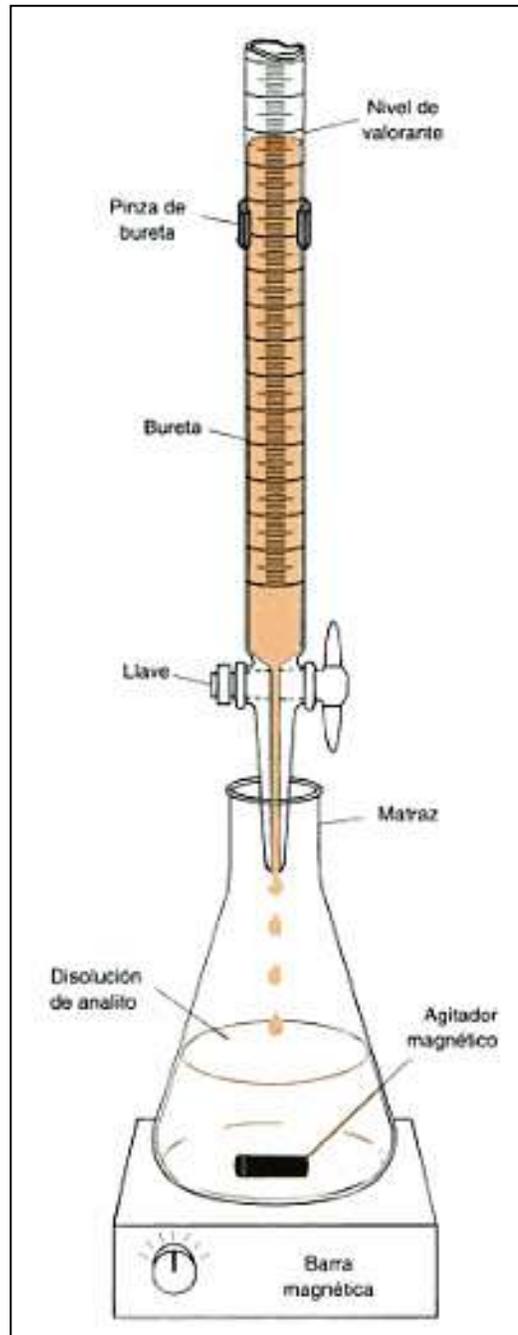
El punto de equivalencia es el punto en que la cantidad de valorante añadida es exactamente la necesaria para que reaccione estequiométricamente con el analito.

La diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia es el error de valoración que es inevitable. Normalmente, es posible estimar el error de valoración con una valoración de blanco que consiste en realizar el mismo procedimiento sin el analito, según Daniel Harris.

A diferencia de lo que sucede en la gravimetría de precipitación, en la que se añade un exceso de precipitante, la determinación del volumen exacto de agente valorante necesario para alcanzar el punto de equivalencia es esencial, según Daniel Harris.

Debido a que en la mayoría de las valoraciones no suelen existir signos evidentes de que se haya alcanzado el punto de equilibrio, es necesario añadir un compuesto que indique el punto final. Estas sustancias se conocen como indicadores.

Figura 3. Valoración de una muestra



Fuente: HARRIS, Daniel. *Análisis químico cuantitativo*. p. 130.

2.2.1. Tipos de valoraciones

Las valoraciones se clasifican por el tipo de objeto a analizar, estas pueden ser valoraciones ácido-base, redox, de formación de complejos y de precipitación.

2.2.1.1. Valoraciones ácido-base

Es una técnica que permite determinar la concentración desconocida de una sustancia por medio de una neutralización. La cual puede ser por alcalimetría o acidimetría. La alcalimetría se basa en la determinación de la concentración de una base empleando un ácido de concentración conocida. La acidimetría se basa en la determinación de la concentración de un ácido empleando una base de concentración conocida.

2.2.1.2. Valoraciones redox

Es una técnica que permite conocer la concentración de una disolución de una sustancia por medio de una reacción redox. En esta valoración es necesario el uso de un indicador redox o el uso de un potenciómetro para conocer el punto final.

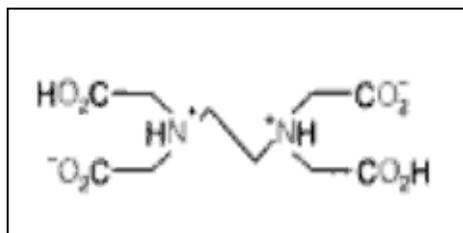
2.2.1.3. Valoraciones de formación de complejos

Se basan en la reacción de formación de un complejo entre el analito y la sustancia valorante; el EDTA es el quelante más usado para titular iones metálicos en disolución.

2.2.1.3.1. Valoración utilizando EDTA

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA o AEDT), tiene cuatro grupos carboxilo y dos grupos amino que pueden actuar como bases de Lewis. La capacidad del EDTA para potencialmente donar hasta sus seis pares de electrones libres, para la formación de enlaces covalentes coordinados, a los cationes metálicos hace del EDTA un ligando hexadentado. Sin embargo, en la práctica el EDTA está, por lo general, solo parcialmente ionizado, y por lo tanto forma menos de seis enlaces covalentes coordinados con los cationes.

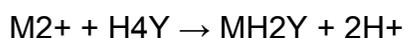
Figura 4. Estructura del EDTA



Fuente: HARRIS, Daniel. *Análisis químico cuantitativo*. p. 260.

El EDTA disódico se utiliza comúnmente para estandarizar las soluciones acuosas de cationes metálicos de transición. El EDTA disódico (a veces escrito como Na₂H₂Y) solo forma cuatro enlaces covalentes coordinados con los cationes metálicos a valores de pH ≤ 12. En este rango de pH, los grupos amino permanecen protonados y por lo tanto, no pueden donar electrones para la formación de enlaces covalentes coordinados. Téngase en cuenta que la forma abreviada Na_{4-x}H_xY puede utilizarse para representar una especie de EDTA, donde x designa el número de protones ácidos unidos a la molécula de EDTA, según Daniel Harris.

El EDTA forma un complejo octaédrico con la mayoría de los cationes metálicos divalentes, M^{2+} , en solución acuosa. La principal razón de que el EDTA se utilice tan ampliamente en la estandarización de soluciones de cationes metálicos es que la constante de formación de la mayoría de los complejos catión metálico-EDTA es muy alta, lo que significa que el equilibrio de la reacción siguiente:



Se encuentra muy desplazada hacia la derecha. Para la mayoría de los propósitos se puede considerar que la formación del complejo catión metálico-EDTA es completa, y es por esto, por lo que el EDTA se utiliza en las valoraciones y estandarizaciones de este tipo.

2.2.1.3.2. Complejos metal-quelato

Los iones metálicos son ácidos de Lewis, que aceptan pares de electrones de ligandos donadores de electrones, que a su vez son bases de Lewis. El cianuro (CN^-) se denomina ligando monodentado, porque se enlaza a un ion metálico a través de un solo átomo (el átomo de carbono).

La mayoría de los iones de los metales de transición se enlazan a 6 átomos del ligando. Un ligando que se une a un ion metálico a través de más átomos del mismo se llama ligado multidentado o ligando quelante.

Un ligando quelante sencillo es la etilendiamina, el cual es bidentado, porque se une al metal a través de dos átomos del ligando. Otro quelante conocido es el EDTA, abreviatura del ácido etilendiaminotetraacético, un compuesto que forma complejos 1:1 fuertes con la mayoría de los iones metálicos y que se usa ampliamente en el análisis cuantitativo.

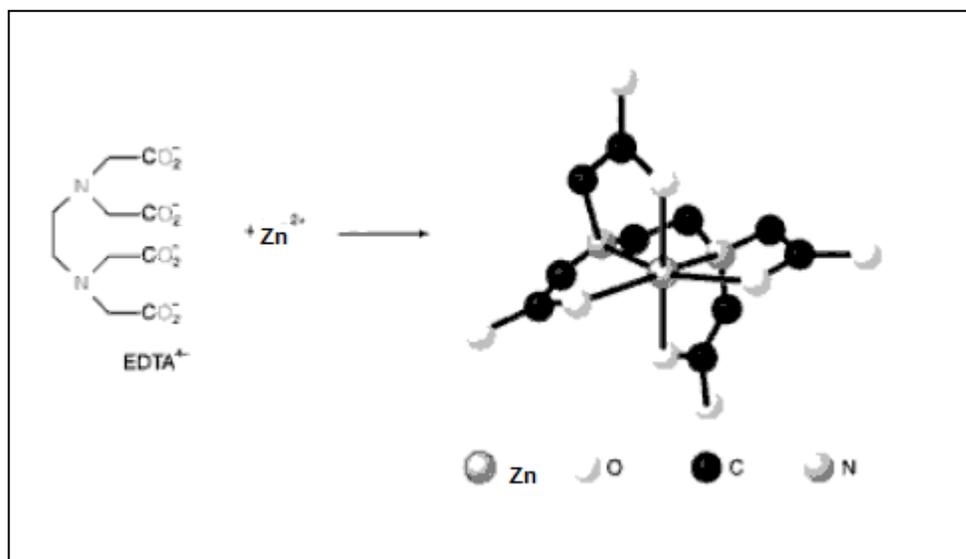
Tabla II. **Constantes de Formación del EDTA**

| Ión | Log k1 |
|-------------------|---------------|
| Ba ⁺⁺ | 7,78 |
| Ca ⁺⁺ | 11,00 |
| Cd ⁺⁺ | 16,59 |
| Cu ⁺⁺ | 18,79 |
| Fe ⁺⁺ | 14,3 |
| Fe ⁺⁺⁺ | 24,23 |
| Mg ⁺⁺ | 8,69 |
| Mn ⁺⁺ | 13,6 |
| Na ⁺⁺ | 1,66 |
| Ni ⁺⁺ | 18,56 |
| Pb ⁺⁺ | 18,3 |
| Zn ⁺⁺ | 16,26 |

Fuente: AYRES, Gilbert. *Análisis Químico Cuantitativo*. p. 705.

En muchos complejos, el EDTA rodea completamente al ion metálico, a través de seis enlaces o puntos de coordinación. El EDTA juega un papel importante como agente complejante fuerte de metales en procesos industriales y en productos tales como detergentes, productos de limpieza y aditivos alimentarios que impide la oxidación de alimentos catalizada por metales. El EDTA comienza también a desempeñar un papel importante en química ambiental, según Daniel Harris.

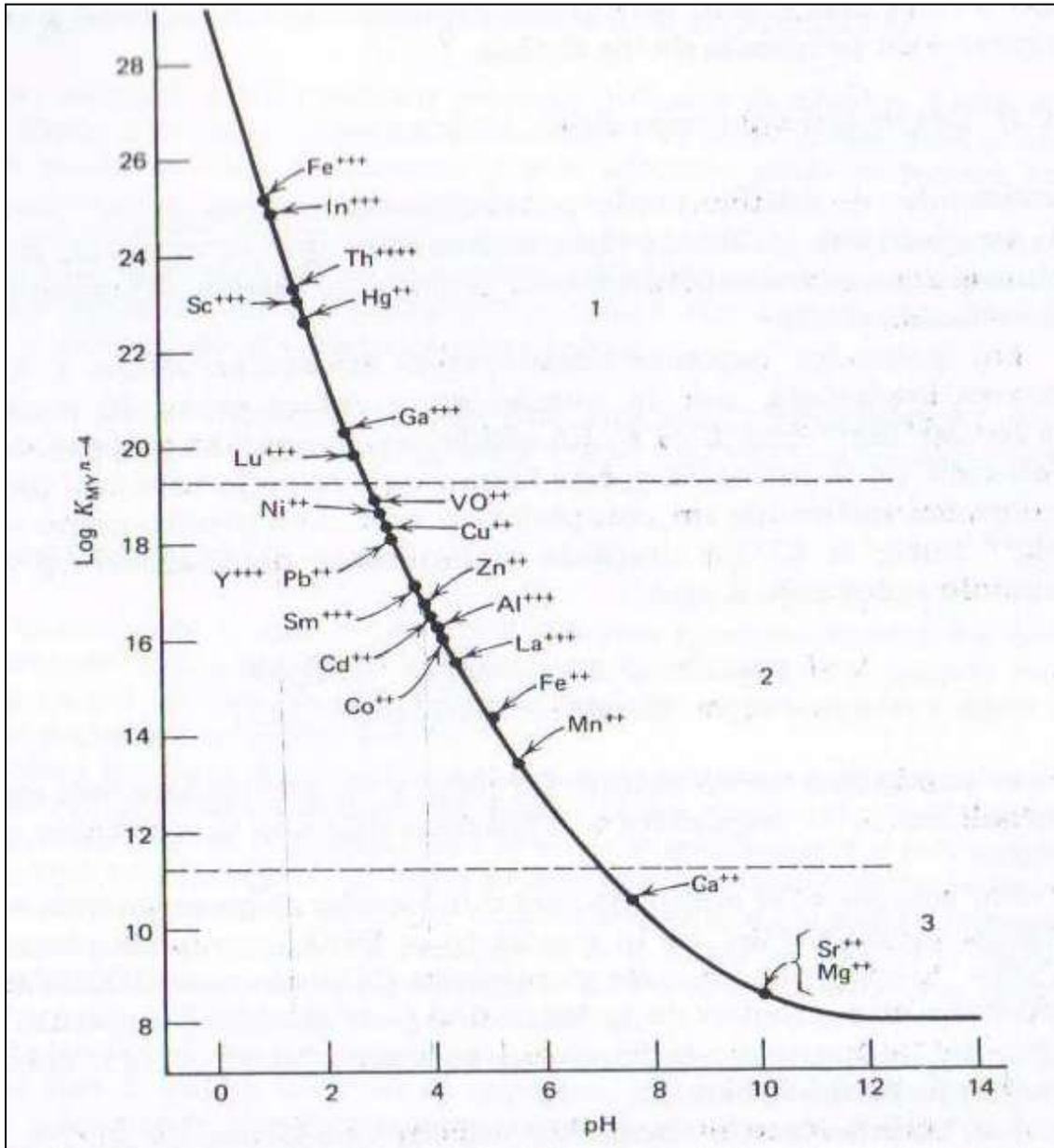
Figura 5. **Formación de complejos con EDTA**



Fuente: HARRIS, Daniel. *Análisis químico cuantitativo*. p. 259.

Una valoración basada en la formación de un complejo se llama valoración complejométrica. El efecto quelato es la capacidad de los ligandos multidentados de formar complejos metálicos más estables que los que pueden formar ligandos monodentados similares a los primeros.

Figura 6. pH mínimo para titulación adecuada de diversos iones metálicos con EDTA

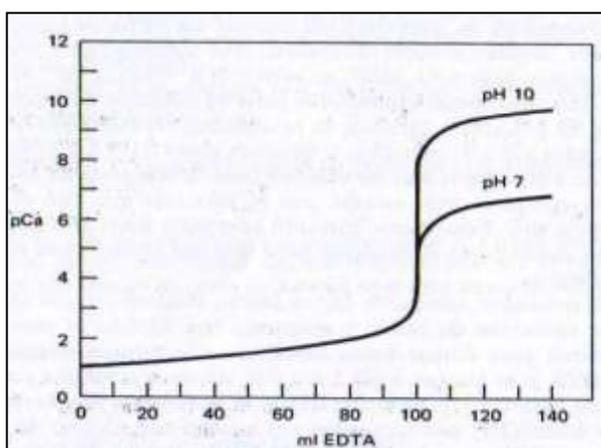


Fuente: CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. p. 297.

La titulación se efectúa añadiendo el agente quelante a la muestra, mientras más estable sea el quelato, la deflexión del punto final será mayor. Además mientras más estable sea el quelato, será menor el pH al cual pueda efectuarse la titulación. Esto es importante porque permite titular ciertos metales en la presencia de otros cuyos quelatos con EDTA son demasiado débiles para titularse a un pH inferior.

En el rango de pH más elevado, $\text{pH} > 10$, todos los metales serán titulados. En el rango intermedio, $\text{pH} < 6$, el tercer grupo no se titulará y podrá titularse el segundo grupo de metales en presencia del tercer grupo. Es decir a un $\text{pH} < 6$, el Galio, Estroncio y Magnesio no interfieren en la titulación del resto de metales. En un rango de pH más ácido, $\text{pH} < 4$, solo podrán titularse los cationes, Fe^{+3} , In^{+3} , Th^{+4} , Hg^{+2} y Sc^{+3} , lo que significa que todos los demás cationes que estén no interferirán durante la titulación, según Gary Christian.

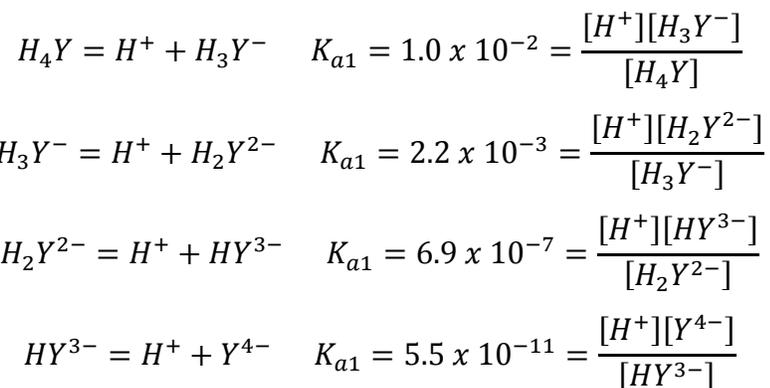
Figura 7. **Curvas de titulación de Ca^{+2} versus EDTA a pH 7 y 10**



Fuente: CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. p. 296.

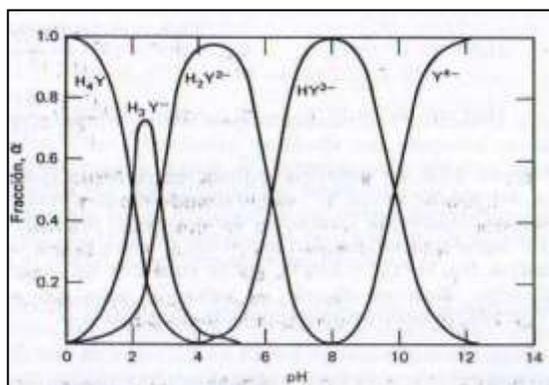
2.2.1.3.3. Equilibrios complejos

“El EDTA tiene cuatro valores de K_a que corresponden a la disociación de los cuatro protones paso a paso”.²



El equilibrio de las especies se desplaza hacia la izquierda conforme el pH aumenta, como se observa en la siguiente figura:

Figura 8. **Fracción de especies de EDTA en función del pH**



Fuente: CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. p. 294.

²CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. p. 294.

2.2.1.3.4. Competición del EDTA con otros ligandos

Para mantener un pH constante, es necesario añadir una solución buffer, si el compuesto de dicha solución forma un complejo con el metal ligando, el EDTA deberá competir con dicho compuesto. El tampón $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ contiene ligando NH_3 que forma complejos con gran parte de metales. El EDTA forma en algunos casos complejos más fuertes que el ligando NH_3 , sin embargo, se reduce la estabilidad de los complejos, según David Harvey.

Tabla III. **Fracción Zinc en concentraciones de amoniaco seleccionadas**

| [NH₃] (M) | α Zn +2 |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1,000 | $3,95 \times 10^{-10}$ |
| 0,500 | $6,27 \times 10^{-9}$ |
| 0,100 | $3,68 \times 10^{-6}$ |
| 0,050 | $5,45 \times 10^{-5}$ |
| 0,010 | $1,82 \times 10^{-2}$ |
| 0,005 | $1,27 \times 10^{-10}$ |
| 0,001 | $7,48 \times 10^{-1}$ |

Fuente: HARVEY, David. *Química analítica moderna*. p. 222.

Como se observa en la tabla anterior al existir amoniaco, este acompleja al Zinc y modifica la constante de formación final para el ligando EDTA, la cual varía en concentración presente de amoniaco.

2.2.1.3.5. Valoración directa

Se valora el ion metálico con una disolución estándar de EDTA. La disolución se tampona a un pH adecuado, para que la constante de formación condicional metal-EDTA sea grande y el color del indicador sea suficientemente distinto del complejo metal-indicador.

2.2.1.3.6. Valoración por retroceso

Una valoración por retroceso consiste en añadir una cantidad en exceso de EDTA y valorar a continuación el exceso de EDTA con una disolución estándar de un ion metálico. Se tiene que recurrir a una valoración por retroceso cuando el analito precipita en ausencia de EDTA, o cuando el analito reacciona lentamente con EDTA en las condiciones de la valoración o cuando bloquea al indicador. El ion metálico usado en una valoración por retroceso no debe desplazar el ion metálico de su complejo con EDTA.

2.2.2. Indicadores

Es una sustancia que al añadirse a una muestra sobre la que se desea realizar el análisis, se produce un cambio químico que es apreciable, generalmente, un cambio de color; esto puede ocurrir por diferentes reacciones, como redox, acido-base o formación de complejos. Este cambio en el indicador se produce debido a que durante el análisis se lleva a cabo un cambio en las condiciones de la muestra e indica el punto final de la valoración. El funcionamiento y la razón de este cambio varía mucho según el tipo de valoración y el indicador.

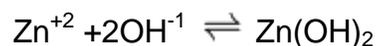
2.3. Reacciones específicas

Son reacciones propias o peculiares a una molécula y sirven para distinguirlas de otras.

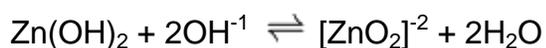
2.3.1. Zinc

El Zinc en solución acuosa es incoloro y da reacción bastante ácida, por lo cual se hidroliza fácilmente. Al estado metálico, actúa como un fuerte reductor y reduce a todos los elementos que se encuentran en la serie electroquímica a excepción del níquel, cobalto, ferroso y cromo +3.

Con las bases fuertes, el Zinc precipita como hidróxido de Zinc, $Zn(OH)_2$, de color blanco:



El cual en presencia de exceso de iones oxhidrilo, se disuelve formándose el ión complejo, zincato, ZnO_2^{-2} :



2.3.2. Hierro

El hierro es un metal maleable, de color gris y de propiedades magnéticas. Se encuentra en la naturaleza formado por numerosos minerales, entre ellos óxidos. El hierro se disuelve en ácido clorhídrico o se ataca por fusión con bisulfato alcalino.

Los minerales son casi inatacables por el ácido nítrico o sulfúrico o por fusión alcalina. Aquellos minerales, en especial los sulfuros, se atacan con frecuencia con ácido nítrico, agua regia o por fusiones alcalinas oxidantes.

El hidróxido de hierro (III) es muy insoluble y se puede precipitar fácilmente inclusive a pH ácido. A causa de su solubilidad extremadamente pequeña, la sobresaturación relativa del hidróxido de hierro durante la precipitación es muy alta, y el precipitado es un coloide floculado, donde quedan iones adsorbidos.

2.3.3. Ferricianuro

El ferricianuro es el nombre para el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. Su nombre sistemático es hexacianoferrato (III). La sal más común de este anión es ferricianuro potásico, un material cristalino rojo que se utiliza como oxidante dentro de la química orgánica.

En presencia de hierro, se reduce fácilmente al ion ferrocianuro, esta reacción es reversible. “Si el ferricianuro se encuentra en grandes cantidades de hierro forma un pigmento brillante de color azul, llamado Azul de Prusia”.³

El ferricianuro en solución acuosa, colorea esta de un amarillo intenso. Su carácter es neutro. Se comporta como oxidante aún en medio alcalino. El ferricianuro oxida a muchos indicadores que se utilizan en las reacciones redox.

³ LUNA, Raymundo. *Fundamentos de química analítica*. Volumen II. 3a ed. México: Limusa, 1985. p. 180.

2.3.4. 3,3 Dimetilnaftidina

La dimetilnaftidina es un indicador selectivo utilizado en valoraciones donde intervengan iones Zinc. La dimetilnaftidina es una amina aromática, que presenta dos grupos metil en su estructura y presenta un nitrógeno unido directamente al anillo aromático.

La 3,3 dimetilnaftidina se oxida en presencia del ferricianuro, dando una coloración magenta, esta reacción es muy lenta, pero en presencia de Zinc, la velocidad de reacción se incrementa notablemente.



3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

Como resultado de la revisión bibliográfica sobre aquellos factores que influyen en la determinación del porcentaje de Zinc presente dentro de las muestras, se establecieron las variables de entrada a modificar para medir el efecto sobre los resultados, además se determinaron qué factores se mantendrían constantes:

Tabla IV. **Definición operacional de las variables, para la determinación del porcentaje de Zinc**

| No. | Variable | Dimensional | Factor potencial de diseño | | Factores perturbadores | |
|----------------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|------|------------------------|-------|
| | | | Ctes. | Var. | Controlables | Ruido |
| Análisis de proceso | | | | | | |
| 1 | Masa muestra | g | | X | | |
| 2 | pH solución | pH | X | | | |
| 3 | Concentración amina | g/muestra | X | | | |
| 4 | Concentración ferricianuro | g/muestra | | X | | |
| 5 | Volumen EDTA | mL | | X | | |

Continuación tabla IV.

| | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|-------|--|---|--|-----|
| 6 | Porcentaje Zinc | % | | X | | |
| 7 | Tiempo preparación ferricianro | día | | X | | |
| 8 | Precipitación básica | Si/No | | X | | |
| 9 | Filtración | Si/No | | X | | |
| 10 | Temperatura solución | °C | | X | | |
| Análisis de Ambiente Externo | | | | | | |
| 9 | Temp. ambiente | °C | | | | X |
| 10 | Presión atmosférica | Psi | | | | X |
| 11 | Humedad | % | | | | SIE |

Fuente: elaboración propia.

3.1.1. Variables Independientes

- pH: El pH se ajustó según las necesidades presentadas, esta se realizó agregando hidróxido de sodio para subir el pH o bien ácido clorhídrico para bajar el pH.

- Masa muestra inicial: La masa inicial se refiere al peso inicial tomado por medio de una balanza analítica.
- Concentración amina: Son los gramos presentes para cada muestra a trabajar de 3,3' dimetilnaftidina.
- Concentración ferricianuro: Cantidad de ferricianuro para cada muestra.
- Tiempo preparación ferricianuro: Es el número de días desde que se preparó el reactivo, lo cual influye en la determinación del porcentaje de Zinc en la muestra, debido a que el reactivo se degrada fácilmente.
- Precipitación básica: Se refiere a la adición o no adición de hidróxido de amonio para la precipitación de los metales interferentes, va acompañada de la filtración.
- Filtración: Es la separación de una fase líquida de una mezcla con presencia de sólidos.

- **Temperatura solución:** Se refiere a la temperatura de la solución al momento de la titulación.

3.1.2. Variables dependientes

- **Volumen EDTA:** El volumen de EDTA depende del porcentaje de Zinc presente en la muestra de material mineral, el cual se determina en el cambio de viraje del indicador.
- **Porcentaje de Zinc:** El porcentaje de Zinc presente en la muestra dependió de las características del suelo, de la cual procede cada muestra.

3.2. Delimitación de campo de estudio

- **Área:** minería
- **Industria:** minera
- **Proceso:** determinación de Zinc de las muestras procedentes de distintas minas por complejometría.

- Ubicación: la materia prima a evaluar se obtuvo de la mina Caquipec ubicada en el departamento de Alta Verapaz, Guatemala. La determinación de Zinc de cada una de estas muestras fue realizada en el laboratorio del Ingeniero Qco. Mariano Arturo Eskenasy ubicado en la zona 1 de la ciudad de Guatemala.
- Clima: semicálido (15 °C – 25 °C), tanto en la ciudad de Guatemala, como en el departamento de Alta Verapaz.

3.3. Recursos humanos disponibles

- Persona que realiza el estudio:
Gerardo Antonio de León Izeppi
- Asesor:
Ing. Qco. Mariano Arturo Eskenasy

3.4. Recursos materiales disponibles (Equipo, cristalería, reactivos)

En el presente trabajo se hizo uso de las siguientes materias primas, reactivos, cristalería y equipo, todo con el objeto de llegar a los logros esperados por esta investigación, los cuales a continuación se detallan:

3.4.1. Materia prima y reactivos

- Muestras de minas
- Ácido clorhídrico
- EDTA
- Hidróxido de sodio

- Ferricianuro de potasio
- 3,3' dimetilnaftdina
- Acetato de sodio
- Agua destilada

3.4.2. Cristalería

- 10 beackers de 500 mL
- 10 varillas de agitación
- 10 erlenmeyer de 300 mL
- 2 vidrios reloj
- 2 cajas de papel filtro
- 1 microbureta de 5 mL
- 3 pisetas
- 10 embudos
- 2 balones aforados de 1 L
- 2 pipetas serológicas de 10 mL
- 3 probetas de 10 mL
- 1 espátula

3.4.3. Equipos

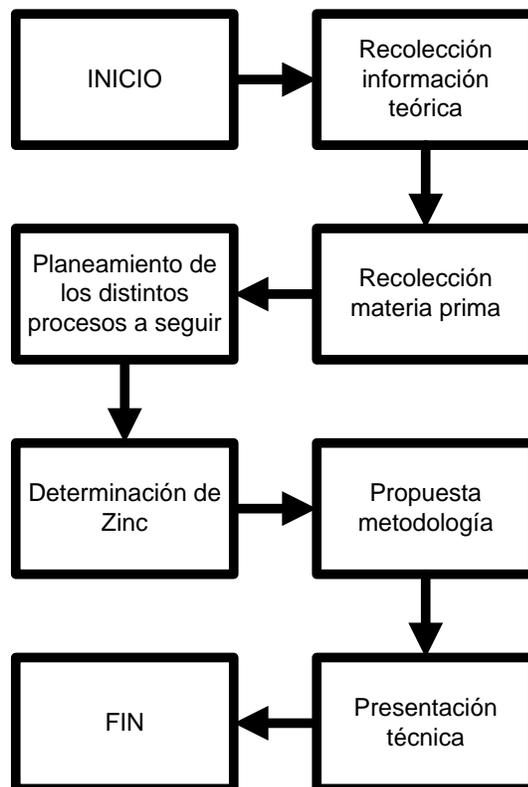
- Balanza marca Adventur, serie: G1231202040133, voltaje 8-14,5 V, frecuencia 50/60 Hz. máxima capacidad 150 g, lectura mínima 0,001 g. hecha en U.S.A.
- 2 planchas de calentamiento con agitación, marca Corning, modelo PC-620, 120 V/100 V, frecuencia 60 Hz, Potencia 1113 w, rango 0 – 4800 C, 0 – 1100 rpm

- Potenciómetro marca Orión Research
- Campana de extracción

3.5. Técnica cualitativa o cuantitativa

Se utilizó una técnica cuantitativa para buscar las causas del fenómeno a través de hipótesis. Esto se realizó por medio de las variables preestablecidas anteriormente, agrupadas como muestras.

Figura 9. **Diseño general técnica cuantitativa**



Fuente: elaboración propia.

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

La determinación del porcentaje de Zinc en muestras mineras se trabajó con distintos lotes procedentes de la mina Caquipec, Alta Verapaz, con bajo contenido de hierro, así como muestras procedentes de una mina en San Marcos, con alto contenido de hierro, y muestras con contenido orgánico. Para ello se tomó una serie de muestras modificando variables como peso de la muestra, concentración de ferricianuro, filtración, precipitación básica con amoniaco, y se mantuvo constante el pH dentro del rango de 5-6, debido al rango en que trabaja el indicador 3,3' dimetilnaftidina.

Se trabajó con las muestras del lote 204 de la mina Caquipec muestreadas por los laboratorios de SGS Perú, se realizaron un total de 4 variaciones con 3 observaciones cada una, haciendo un total de 12 tratamientos, con el objetivo de evaluar la preparación del ferricianuro y la filtración y precipitación de la muestra.

Tabla V. **Evaluación de la preparación del ferricianuro y la precipitación con filtración de la muestra**

| Muestra | pH | Peso Muestra (g) | Preparación Ferricianuro (días) | Concentración Ferricianuro (g/muestra) | Precipitación con NH ₄ OH | Filtración |
|----------------|-------|------------------|---------------------------------|--|--------------------------------------|------------|
| Lote 204 - SGS | 5 – 6 | 0,04 – 0,06 | >4 | 0,006 | No | No |
| Lote 204 - SGS | 5 – 6 | 0,04 – 0,06 | <4 | 0,006 | No | No |

Continuación tabla V.

| | | | | | | |
|----------------------|-------|----------------|----|-------|----|----|
| Lote 204 - SGS | 5 – 6 | 0,04 – 0,06 | >4 | 0,006 | Si | Si |
| Lote 204 - SGS | 5 – 6 | 0,04 – 0,06 | <4 | 0,006 | Si | Si |

Fuente: elaboración propia con datos de mina Caquipec.

Posteriormente, se trabajó con las muestras del lote 179 SGS de la mina Caquipec, muestreadas por los laboratorios SGS Perú, se realizaron un total de 3 variaciones con 3 observaciones cada una, con el objetivo de evaluar la concentración de ferricianuro en la muestra y su interferencia en el método.

Tabla VI. **Evaluación de la concentración de ferricianuro dentro la muestra**

| Muestra | pH | Peso Muestra (g) | Preparación Ferricianuro (días) | Concentración Ferricianuro (g/muestra) | Precipitación con NH ₄ OH | Filtración |
|----------------|-------|------------------|---------------------------------|--|--------------------------------------|------------|
| Lote 179 - SGS | 5 - 6 | 0,04 – 0,06 | <4 | 0,0060 | Si | Si |
| Lote 179 - SGS | 5 - 6 | 0,04 – 0,06 | <4 | 0,0030 | Si | Si |
| Lote 179 - SGS | 5 - 6 | 0,04 – 0,06 | <4 | 0,0005 | Si | Si |

Fuente: elaboración propia con datos de mina Caquipec.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

Consiste en determinar qué resultados de las variables se presentan, los procedimientos y las relaciones entre las variables para dar respuesta al problema.

3.7.1. Determinación de Zinc

Consiste en la determinación de Zinc, respecto a distintos procedimientos con el fin de obtener el porcentaje de Zinc dentro de cada muestra:

Procedimiento

- Lote 204 – SGS con preparación mayor a 4 días y concentración 0,006 g/muestra, sin precipitación y filtración:
 - Se toma una muestra de 0,04 – 0,06 g;
 - Se agrega en un erlenmeyer;
 - Se adicionan 20 mL de agua destilada;
 - Se adicionan 3 mL de ácido clorhídrico al 37%;
 - Se coloca el erlenmeyer en una plancha de calentamiento hasta que el volumen disminuya a aproximadamente unos 5 mL;
 - Se traslada la mezcla a un beacker de 400 mL;
 - Se agrega agua destilada hasta alcanzar un volumen de 100 mL;
 - Se neutraliza con hidróxido de sodio;
 - Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
 - Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
 - Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,006 g/muestra y mayor a 4 días de preparación;

- Se agregan 3 gotas de solución de amina;
 - Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
 - Se anota volumen consumido de EDTA.
- Lote 204 – SGS con preparación menor a 4 días y concentración 0,006 g/muestra, sin precipitación y filtración:
 - Se toma una muestra de 0,04 – 0,06 g;
 - Se agrega en un erlenmeyer;
 - Se adicionan 20 mL de agua destilada;
 - Se adicionan 3 mL de ácido clorhídrico al 37%;
 - Se coloca el erlenmeyer en una plancha de calentamiento hasta que el volumen disminuya a aproximadamente unos 5 mL;
 - Se traslada la mezcla a un beacker de 400 mL;
 - Se agrega agua destilada hasta alcanzar un volumen de 100 mL;
 - Se neutraliza con hidróxido de sodio;
 - Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
 - Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
 - Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,006 g/muestra y menor a 4 días de preparación;
 - Se agregan 3 gotas de solución de amina;
 - Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
 - Se anota volumen consumido de EDTA.

- Lote 204 – SGS con preparación mayor a 4 días y concentración 0,006 g/muestra, con precipitación y filtración:
 - Se toma una muestra de 0,04 – 0,06 g;
 - Se agrega en un erlenmeyer;
 - Se adicionan 20 mL de agua destilada;
 - Se adicionan 3 mL de ácido clorhídrico al 37%;
 - Se coloca el erlenmeyer en una plancha de calentamiento hasta que el volumen disminuya a aproximadamente unos 5 mL;
 - Agregar 15 mL de agua destilada al erlenmeyer;
 - Colocar en plancha de calentamiento nuevamente y esperar ebullición;
 - Agregar 8 mL de NH_4OH ;
 - Filtrar y lavar con agua caliente hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 100 mL;
 - Se neutraliza con ácido clorhídrico;
 - Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
 - Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
 - Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,006 g/muestra y mayor a 4 días de preparación;
 - Se agregan 3 gotas de solución de amina;
 - Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
 - Se anota volumen consumido de EDTA.

- Lote 204 – SGS con preparación menor a 4 días y concentración 0,006 g/muestra, con precipitación y filtración:
 - Se toma una muestra de 0,04 – 0,06 g;
 - Se agrega en un erlenmeyer;
 - Se adicionan 20 mL de agua destilada;
 - Se adicionan 3 mL de ácido clorhídrico al 37%;
 - Se coloca el erlenmeyer en una plancha de calentamiento hasta que el volumen disminuya a aproximadamente unos 5 mL;
 - Agregar 15 mL de agua destilada al erlenmeyer;
 - Colocar en plancha de calentamiento nuevamente y esperar ebullición;
 - Agregar 8 mL de NH_4OH ;
 - Filtrar y lavar con agua caliente hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 100 mL;
 - Se neutraliza con ácido clorhídrico;
 - Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
 - Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
 - Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,006 g/muestra y menor a 4 días de preparación;
 - Se agrega 3 gotas de solución de amina;
 - Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
 - Se anota volumen consumido de EDTA.

- Lote 179 – SGS con preparación menor a 4 días y concentración 0,006 g/muestra, con precipitación y filtración:
 - Se toma una muestra de 0,04 – 0,06 g;
 - Se agrega en un erlenmeyer;
 - Se adicionan 20 mL de agua destilada;
 - Se adicionan 3 mL de ácido clorhídrico al 37%;
 - Se coloca el erlenmeyer en una plancha de calentamiento hasta que el volumen disminuya a aproximadamente unos 5 mL;
 - Agregar 15 mL de agua destilada al erlenmeyer;
 - Colocar en plancha de calentamiento nuevamente y esperar ebullición;
 - Agregar 8 mL de NH_4OH ;
 - Filtrar y lavar con agua caliente hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 100 mL;
 - Se neutraliza con ácido clorhídrico;
 - Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
 - Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
 - Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,006 g/muestra y menor a 4 días de preparación;
 - Se agregan 3 gotas de solución de amina;
 - Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
 - Se anota volumen consumido de EDTA.

- Lote 179 – SGS con preparación menor a 4 días y concentración 0,003 g/muestra, con precipitación y filtración:
 - Se toma una muestra de 0,04 – 0,06 g;
 - Se agrega en un erlenmeyer;
 - Se adicionan 20 mL de agua destilada;
 - Se adicionan 3 mL de ácido clorhídrico al 37%;
 - Se coloca el erlenmeyer en una plancha de calentamiento hasta que el volumen disminuya a aproximadamente unos 5 mL;
 - Agregar 15 mL de agua destilada al erlenmeyer;
 - Colocar en plancha de calentamiento nuevamente y esperar ebullición;
 - Agregar 8 mL de NH_4OH ;
 - Filtrar y lavar con agua caliente hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 100 mL;
 - Se neutraliza con ácido clorhídrico;
 - Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
 - Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
 - Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,003 g/muestra y menor a 4 días de preparación;
 - Se agregan 3 gotas de solución de amina;
 - Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
 - Se anota volumen consumido de EDTA.

- Lote 179 – SGS con preparación menor a 4 días y concentración 0,0005 g/muestra, con precipitación y filtración:
 - Se toma una muestra de 0,04 – 0,06 g;
 - Se agrega en un erlenmeyer;
 - Se adicionan 20 mL de agua destilada;
 - Se adicionan 3 mL de ácido clorhídrico al 37%;
 - Se coloca el erlenmeyer en una plancha de calentamiento hasta que el volumen disminuya a aproximadamente unos 5 mL;
 - Agregar 15 mL de agua destilada al erlenmeyer;
 - Colocar en plancha de calentamiento nuevamente y esperar ebullición;
 - Agregar 8 mL de NH_4OH ;
 - Filtrar y lavar con agua caliente hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 100 mL;
 - Se neutraliza con ácido clorhídrico;
 - Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
 - Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
 - Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,0005 g/muestra y menor a 4 días de preparación;
 - Se agregan 3 gotas de solución de amina;
 - Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
 - Se anota volumen consumido de EDTA;

3.7.2. Determinación de pH

El pH es un valor que representa la concentración de los iones hidrógeno dentro de una solución acuosa, es importante la toma del mismo, debido a que el indicador no trabaja en un pH con extremo básico o ácido. Por razones prácticas se define de manera experimental con un potenciómetro calibrado periódicamente.

3.7.3. Preparación amina

La amina es un indicador selectivo para el Zinc, es por ello, que se utilizará para esta metodología. La amina presenta la característica de ser muy insoluble en agua, por lo tanto, es necesario preparar la solución en ácido acético glacial:

Procedimiento

- Se pesa 0,1 g de 3,3' dimetilnaftidina;
- Se agrega la muestra en un recipiente de color ámbar;
- Se adiciona 10 mL de ácido acético glacial; y
- Se agita hasta disolución completa.

3.7.4. Preparación de solución acetato de sodio 1 M

El acetato de sodio es necesario para mantener el pH dentro del rango aceptable durante la titulación debido al efecto buffer producido por su ión común, es por ello, que se prepara una solución de 1 M.

Procedimiento

- Se pesa 136 g de acetato de sodio;
- Se agrega la muestra a un balón aforado de 1 L;
- Se afora el recipiente; y
- Se agita hasta disolución completa.

3.7.5. Solución en blanco

La solución en blanco se realizó utilizando cloruro de Zinc estándar en solución, con la finalidad de modificar el factor en la determinación de Zinc debido a discrepancias en el método por factores perturbadores. Estos factores incluyen la temperatura ambiental, humedad, pequeñas variaciones en la concentración de la solución titulante, entre otros factores o variables.

Procedimiento

- Se pesa una muestra de 0,04 – 0,06 g de la solución de cloruro de Zinc;
- Se mide un volumen de 100 mL de agua destilada;
- En un beacker de 400 mL se agrega la muestra y el volumen de agua;
- Se agregan 3 mL de solución de acetato de sodio 1 M;
- Se ajusta pH en el rango de 5 – 6;
- Se agregan 2 gotas de ferricianuro de concentración 0,005 g/mL, con preparación menor a cuatro días;
- Se agregan 3 gotas de solución de amina;
- Se titula con EDTA 0,05 M, hasta observar viraje; y
- Se anota volumen consumido de EDTA.

La solución en blanco con cloruro de Zinc se realizó cada día que se llevan a cabo muestreos.

3.7.6. Tabulación de datos

Consiste en presentar los datos en tablas o cuadros, necesarios para alcanzar los objetivos planteados.

Tabla VII. **Determinación de Zinc porcentual por medio de EDTA**

| No. Observación | Masa (g) | pH | Volumen EDTA 0,05 M (mL) | % Zinc | Factor de determinación Zinc | T (°C) |
|------------------------|-----------------|-----------|---------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------|
| 1 | m_1 | pH_1 | V_1 | Zn_1 | F_1 | T_1 |
| 2 | m_2 | pH_2 | V_2 | Zn_2 | F_2 | T_2 |
| 3 | m_3 | pH_3 | V_3 | Zn_3 | F_3 | T_3 |

Fuente: elaboración propia.

Nota: esta tabla se realizó para todos los procedimientos anteriormente descritos.

3.8. Análisis estadístico

El análisis de varianza de dos factores consta de dos factores y cuatro tratamientos, cada combinación define una celda en un arreglo de la siguiente forma:

Tabla VIII. Celda arreglo para el análisis de varianza de dos factores

| A | B | | Total |
|-------|----------|----------|-------|
| | 1 | 2 | |
| 1 | K_{11} | K_{12} | T_1 |
| 2 | K_{21} | K_{22} | T_2 |
| Total | T_1 | T_2 | T |

Fuente: DEVORE, Jay. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. p. 442.

La finalidad del análisis de varianza es comprobar cuál hipótesis es la que mejor se ajusta a la parte experimental del estudio, aceptando la hipótesis nula o la alternativa. Para el análisis se utilizan las siguientes ecuaciones.

Tabla IX. Ecuaciones para el análisis de varianza de dos factores

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | f |
|-------------------------|---|--------------------|------------------|---------|
| Número días preparación | $SSA = \frac{1}{J} \sum_{i=1}^i x_i^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | I-1 | SSA/(I-1) | MSA/MSE |
| Filtración | $SSB = \frac{1}{I} \sum_{j=1}^J x_j^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | J-1 | SSB/(J-1) | MSB/MSE |
| Error | $SSE = SST - SSA - SSB$ | (I-1)(J-1) | SSE/((I-1)(J-1)) | |
| Total | $SST = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | IJ-1 | | |

Fuente: DEVORE, Jay. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. p. 446.

Se utilizó un análisis de varianza de un factor para evaluar la concentración de ferricianuro dentro de la muestra, para el cual se tiene el siguiente arreglo:

Tabla X. **Celda arreglo para el análisis de varianza de un factor**

| A | 1 | 2 | 3 | n | Media | σ |
|------------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------------------------|
| n_1 | n_{11} | n_{12} | n_{13} | n_{1n} | \bar{n}_1 | σ_1 |
| n_2 | n_{21} | n_{22} | n_{23} | n_{2n} | \bar{n}_2 | σ_2 |
| n_n | n_{n1} | n_{n2} | n_{n3} | n_{nn} | \bar{n}_3 | σ_3 |
| Gran media | | | | | \bar{n}_t | |

Fuente: DEVORE, Jay. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. p. 412.

Tabla XI. **Ecuaciones para el análisis de varianza de un factor**

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | f |
|----------------------------|---|---------------------------|-----------------------|----------|
| Concentración ferricianuro | $SSTr = \frac{1}{J} \sum_{i=1}^I x_i^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | I-1 | SSTr/(I-1) | MSA/MSE |
| Error | $SSE = SST - SSTr$ | I(J-1) | SSE/(I(J-1)) | |
| Total | $SST = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | IJ-1 | | |

Fuente: DEVORE, Jay. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. p. 418.

4. RESULTADOS

Tabla XII. **Factor promedio en la determinación de Zinc con una concentración de EDTA de 0,05 M**

| | |
|--|------------|
| Factor determinación Zinc | 0,30550635 |
|--|------------|

Fuente: elaboración propia basado en tabla XLI.

Tabla XIII. **Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y sin filtrar**

| Muestra | % Zinc | % Zinc media | Dato SGS | % Error media |
|----------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| 1 | 21,54526 | 21,8513167 | 17,91 | 22,1737394 |
| 2 | 21,29662 | | | |
| 3 | 22,80207 | | | |

Fuente: elaboración propia basado en tabla XLIII.

Tabla XIV. **Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y sin filtrar**

| Muestra | % Zinc | % Zinc media | Dato SGS | % Error media |
|----------------|---------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 22,83469 | 21,8844038 | 17,91 | 22,190976 |
| 2 | 21,50293 | | | |
| 3 | 21,31559 | | | |

Fuente: elaboración propia basado en tabla XLIV.

Tabla XV. **Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y con filtración**

| Muestra | % Zinc | % Zinc media | Dato SGS | % Error media |
|----------------|---------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 16,76414 | 16,9097578 | 17,91 | 5,584825 |
| 2 | 16,71617 | | | |
| 3 | 17,24896 | | | |

Fuente: elaboración propia basado en tabla XLV.

Tabla XVI. **Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y con filtración**

| Muestra | % Zinc | % Zinc media | Dato SGS | % Error media |
|----------------|---------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 17,23071 | 17,4631822 | 17,91 | 2,49479511 |
| 2 | 17,74384 | | | |
| 3 | 17,41500 | | | |

Fuente: elaboración propia basado en tabla XLVI.

Tabla XVII. **Determinación del porcentaje de Zinc para muestra procedente mina Caquipec, con 0,006 g de ferricianuro**

| Muestra | % Zinc | % Zinc media | Dato SGS | % Error media |
|----------------|---------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 17,89542 | 17,7750255 | 17,59 | 2,58972104 |
| 2 | 17,18424 | | | |
| 3 | 18,24542 | | | |

Fuente: elaboración propia basado en tabla XLVII.

Tabla XVIII. **Determinación del porcentaje de Zinc para muestra
procedente mina Caquipec, con 0,003 g
de ferricianuro**

| Muestra | % Zinc | % Zinc media | Dato SGS | % Error media |
|----------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| 1 | 16,18603 | 16,4006039 | 17,59 | 6,76177416 |
| 2 | 16,24293 | | | |
| 3 | 16,77286 | | | |

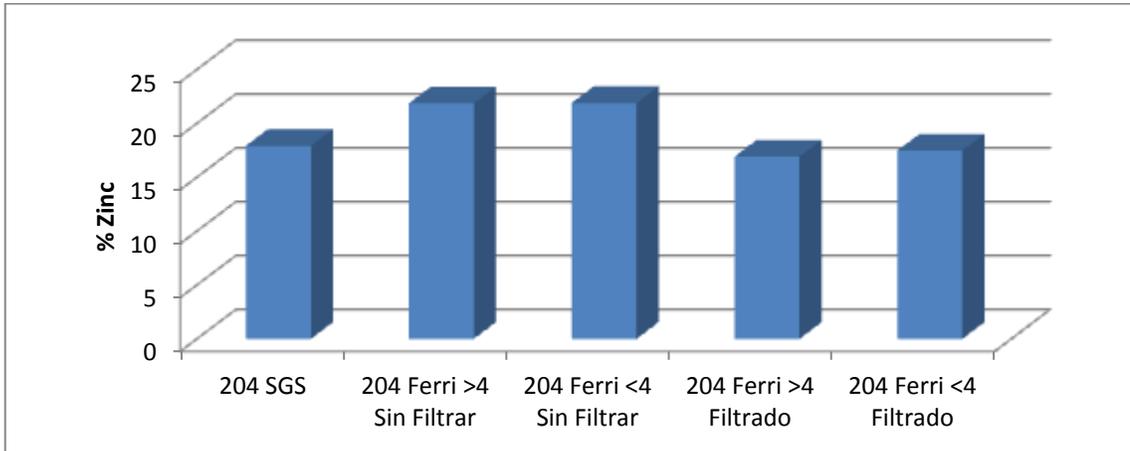
Fuente: elaboración propia basado en tabla XLVIII.

Tabla XIX. **Determinación del porcentaje de Zinc para muestra
procedente mina Caquipec, con 0,0005 g
de ferricianuro**

| Muestra | % Zinc | % Zinc media | Dato SGS | % Error media |
|----------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| 1 | 16,51148 | 16,338661 | 17,59 | 7,11392279 |
| 2 | 16,42088 | | | |
| 3 | 16,08362 | | | |

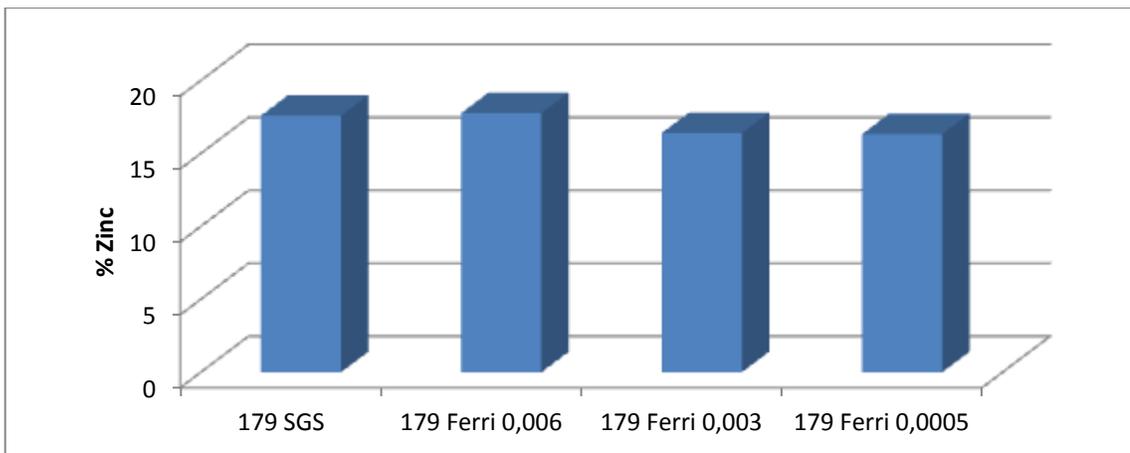
Fuente: elaboración propia basado en tabla XLIX.

Figura 10. **Determinación de Zinc al variar número de días de preparación de ferricianuro y filtración de la muestra**



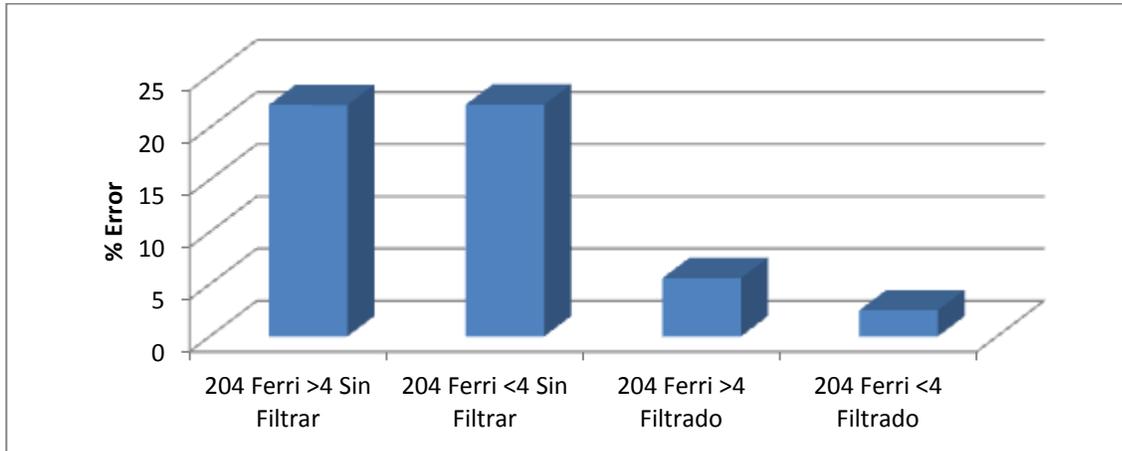
Fuente: elaboración propia basado en tablas XLIII-XLVI.

Figura 11. **Determinación de Zinc al variar concentración de ferricianuro en la muestra**



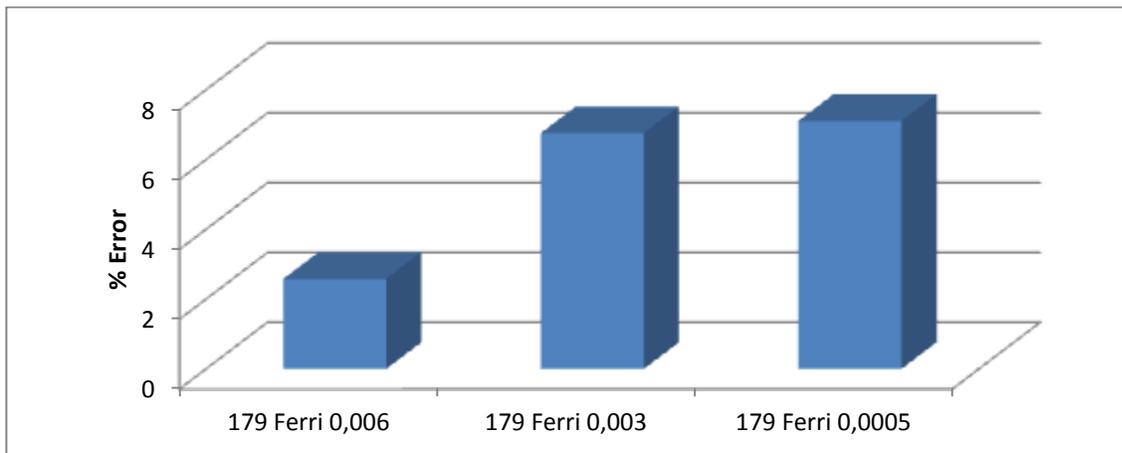
Fuente: elaboración propia basado en tablas XLVII-XLIX.

Figura 12. **Porcentaje de error en la determinación de Zinc al variar número de días de preparación de ferricianuro y filtración de la muestra**



Fuente elaboración propia basado en tablas XLIII-XLVI.

Figura 13. **Porcentaje de error en la determinación de Zinc al variar concentración de ferricianuro en la muestra**



Fuente: elaboración propia basado en tablas XLVII-XLIX.

Tabla XX. **Comparación de costos y tiempo de análisis respecto a SGS y laboratorio de la mina Caquipec**

| | Tiempo | Costo (Q) |
|----------------------------------|---------------|------------------|
| SGS | 2 meses | 500,00 |
| Laboratorio mina Caquipec | 2 días | 46,64 |

Fuente: elaboración propia basado en tabla LI.

Tabla XXI. **Condiciones propuestas para la metodología en la determinación de Zinc**

| Variable | Valor |
|---------------------------------------|--------------|
| Tiempo de preparación de ferricianuro | < 4 días |
| Concentración ferricianuro | 0,006 g |
| Precipitación y filtración | Si |

Fuente: elaboración propia basado en tabla L.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

El objetivo del presente trabajo de graduación fue la propuesta de una metodología para la determinación de Zinc en muestras procedentes de minas con contenido de hierro, así como material orgánico.

Las muestras estudiadas provienen de la mina Caquipec, ubicada en Alta Verapaz. El Zinc en dichas muestras se encuentra en carbonatos, el porcentaje de Zinc varía en profundidad y por sector de muestreo.

Para llevar a cabo este objetivo se evaluó un método que consiste en la complejometría del metal Zinc con la sal dísodica de EDTA y la utilización de 3,3 dimetilnaftidina y ferricianuro como indicador, variando la concentración de ferricianuro, el tiempo de preparación y la utilización de amoniaco para la precipitación del hierro y cómo estos factores alteran el método.

Primeramente se evaluó el porcentaje de Zinc cuando se precipita el hierro y se filtra, contra el número de días de preparación de ferricianuro. En dicha evaluación se encontró que cuando la preparación de ferricianuro es menor que cuatro días y la muestra no es filtrada el error respecto a SGS es el más elevado y que cuando la muestra es filtrada y la preparación de ferricianuro es menor que cuatro días el error es el más bajo.

Se evaluaron asimismo, las hipótesis nulas de que la determinación de Zinc no varía significativamente cuando se precipita el hierro y que la determinación de Zinc no varía significativamente cuando se cambia el número de días de preparación de ferricianuro.

Esto se realizó por medio de un análisis de varianza de dos factores con un nivel de significancia del 0,10 y se encontró que la determinación de Zinc si depende de la precipitación y filtración del hierro dentro de la muestra, asimismo, se halló que el número de días de preparación de ferricianuro no afecta la determinación de Zinc.

Se realizó una prueba de hipótesis para diferencia de medias con varianzas desconocidas pero iguales, para probar si el número de días de preparación no afecta la determinación de Zinc en ambos casos cuando se precipita y filtra el hierro, así también, cuando no se precipita y filtra. Se encontró que cuando no se precipita y filtra el hierro el número de días de preparación de ferricianuro no afecta la determinación de Zinc, pero, cuando el hierro si se precipita y filtra, el número de días de preparación de ferricianuro si afecta la determinación de Zinc.

Por último, se evaluó el porcentaje de Zinc cuando varía la concentración de ferricianuro. Utilizando concentraciones de 0,006, 0,003 y 0,0005 g/muestra. Se halló que cuando la concentración es de 0,006 g/muestra el error respecto a análisis de SGS es el menor y cuando la concentración es de 0,0005 g/muestra el error respecto a SGS es el mayor.

Se evaluó la hipótesis nula que la determinación de Zinc en tres dichas concentraciones es la misma. Esto se llevó a cabo por un análisis de varianza de un factor y se encontró que la determinación de Zinc varía significativamente al variar la concentración de ferricianuro.

Para tener un análisis más detallado si utilizó la prueba de Turkey para observar si la determinación de Zinc es diferente en las tres concentraciones o si varía significativamente solo en una.

Se halló que la determinación de Zinc solo varía significativamente cuando la concentración de ferricianuro es de 0,006 g/muestra. Mientras que para concentraciones de 0,005 y 0,0003 g/muestra la variación no es significativa.

Por último se evaluó por medio de una prueba de hipótesis para la media de una población para determinar a qué condiciones el método proporciona un valor igual a SGS. Utilizando un nivel de significancia de 0,10 se encontró que el método es igual a SGS cuando la concentración de ferricianuro es de 0,006 g/muestra, el número de días de preparación de ferricianuro es menor a cuatro días y cuando se precipita y se filtra el hierro de la muestra.

CONCLUSIONES

1. El menor porcentaje de error en la determinación de Zinc, se obtuvo cuando la concentración de ferricianuro es de 0,006 g, el tiempo de preparación de ferricianuro es menor a 4 días y la muestra es filtrada.
2. El mayor porcentaje de error en la determinación de Zinc, se obtuvo cuando la concentración de ferricianuro es 0,006 g, el tiempo de preparación de ferricianuro es menor a 4 días y la muestra no es filtrada.
3. Existe variación significativa en la determinación de Zinc cuando existe variación en el tiempo de preparación de ferricianuro cuando la muestra es filtrada.
4. Existe variación significativa en la determinación de Zinc cuando se varía la concentración de ferricianuro.
5. La gestión para el trámite de análisis por muestra se reduce de 2 meses a 2 días.
6. El costo de análisis por muestra se reduce de Q500,00 a Q46,96.

RECOMENDACIONES

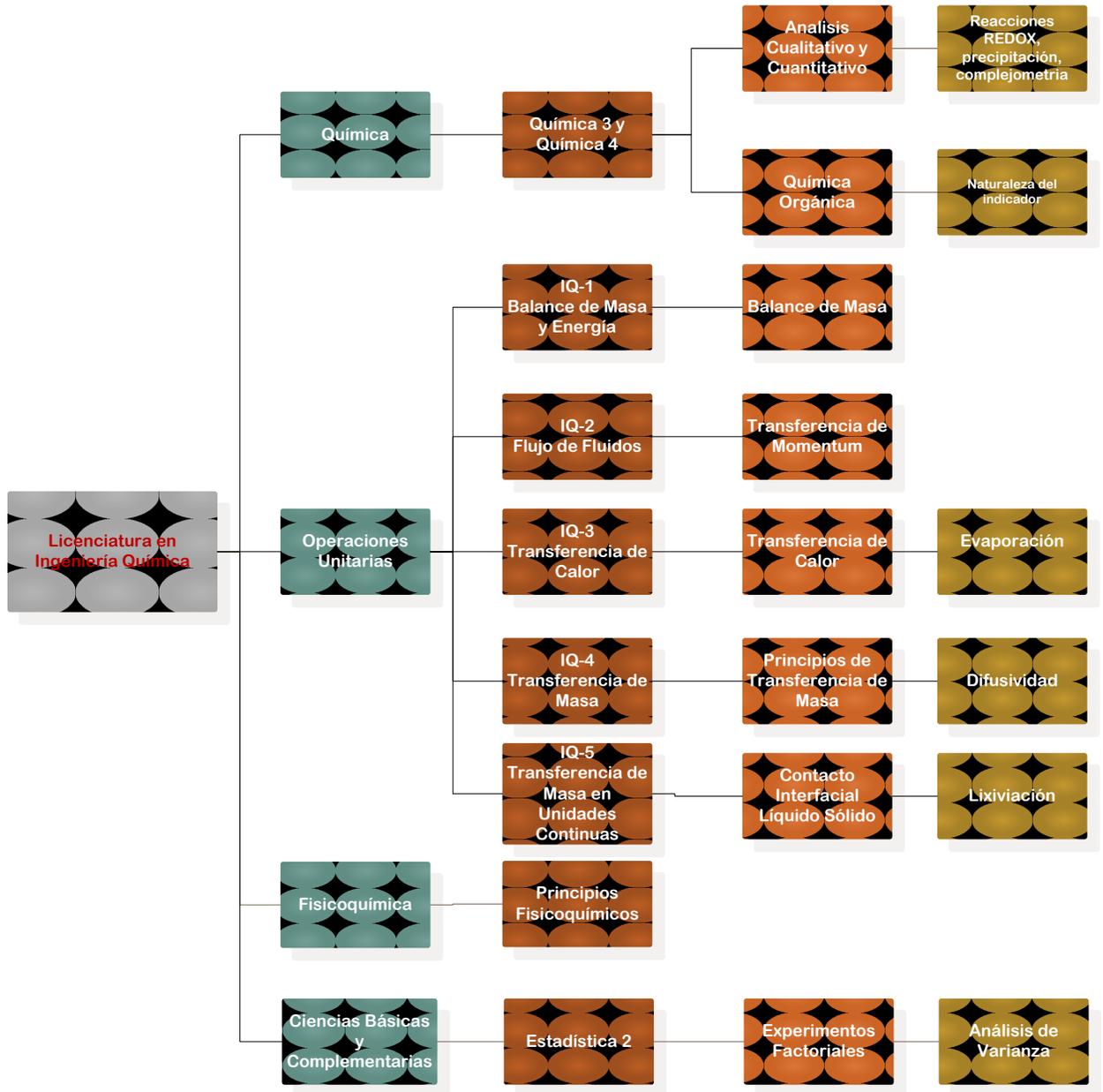
1. Cerca del punto de viraje es conveniente esperar medio minuto entre gota y gota de titulante, debido a que el viraje no es rápido.
2. Proponer otros métodos para determinación de otros metales en muestras mineras.
3. Al realizar cualquier análisis, procurar el uso de equipo de seguridad personal.
4. El rango de pH para el presente método deberá ser siempre entre 5 – 6, fuera del cual no es posible realizar el análisis.
5. La temperatura de la solución deberá estar en el rango de 25 y 30 °C.
6. Estudiar el efecto que tiene el amoníaco como acomplexante en la determinación de Zinc por medio de EDTA.

BIBLIOGRAFÍA

1. AYRES, Gilbert. *Análisis químico cuantitativo*. 2a ed. México: Mexicana, 1970. 740 p. ISBN 9788421902806.
2. CABRERA, Néstor. *Fundamentos de química analítica básica*. 2a ed. España: Universidad de Caldas, 2007. 290 p. ISBN 9789588319001.
3. CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. 6a ed. España: Limusa, 2009. 828 p. ISBN 9789701072349.
4. DEVORE, Jay. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. 6a ed. México: Thomson, 2005. 744 p. ISBN 9789706868312.
5. FRITZ, James. *Química analítica cuantitativa*. 3a ed. México: Limusa, 1992. 786 p. ISBN 9789681801441.
6. HARRIS, Daniel. *Análisis químico cuantitativo*. 3a ed. España: Reverte, 2003. 744 p. ISBN 9788429172249.
7. HARVEY, David. *Química analítica moderna*. 3a ed. España: McGraw-Hill, 2002. 571 p. ISBN 9788448136352.
8. NORDMANN, Joseph. *Análisis cualitativo y química inorgánica*. México: Continental, 1979. 548 p.

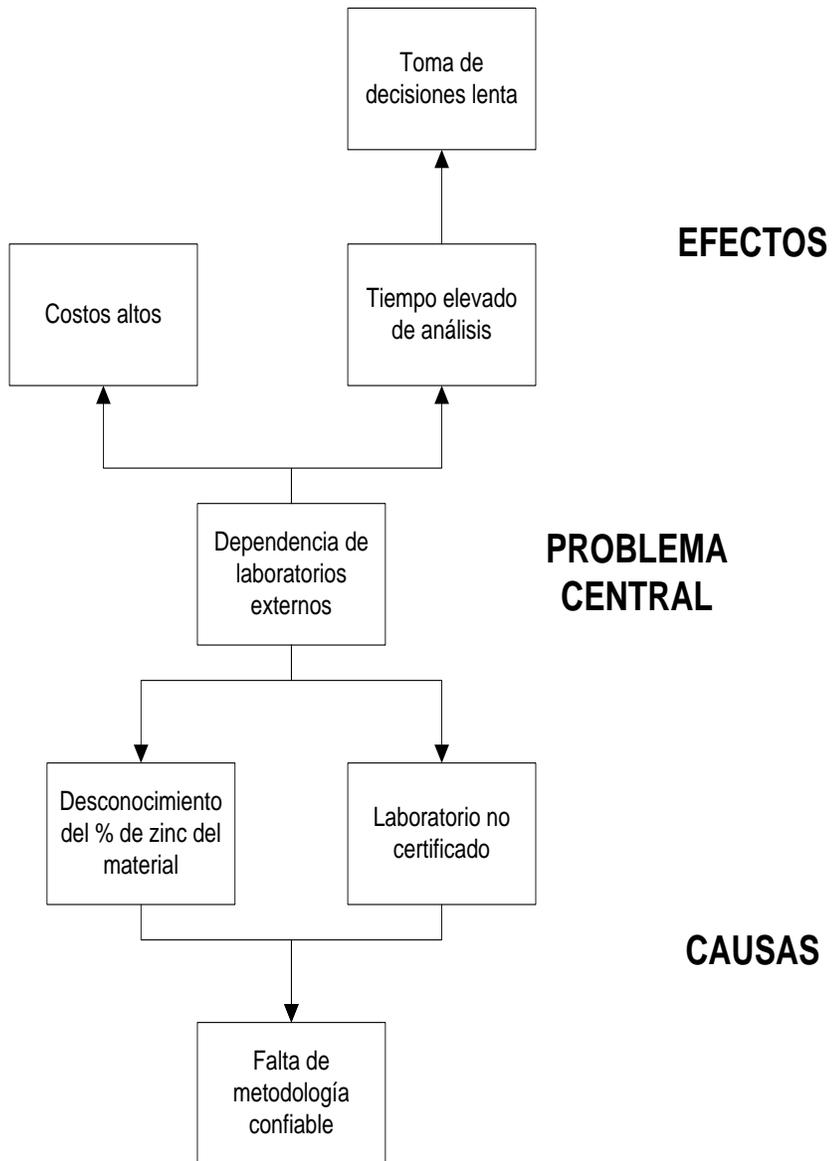
APÉNDICES

Apéndice 1. **Tabla de requisitos académicos**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. **Árbol de problemas**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 3. Muestra de cálculo

Determinación del porcentaje de Zinc dentro de las muestras:

[Ecuación 1]

$$\% Zn = F \frac{V}{m}$$

Donde

% Zn = porcentaje de Zinc [%]

V = volumen de EDTA consumido [mL]

m = masa de la muestra desconocida [g]

F = factor [g/mL]

Ejemplo: determinación del porcentaje de Zinc de la muestra 1 de la tabla XLIII.

$$\% Zn = (0,304028) \frac{(3,6 \text{ mL})}{0,0508 \text{ g}}$$

$$\% Zn = 21,5426$$

Nota: de la misma forma como se determinó en el ejemplo, se determinaron los valores en las tablas XLI y XLII.

Determinación valor promedio:

[Ecuación 2]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Donde

\bar{x} = valor promedio

n = número de datos totales

x_i = valor dato i

Ejemplo: determinación del factor promedio para la determinación de Zinc según datos de la tabla XLI.

$$\bar{F} = \frac{0,3033982 + 0,306503 + 0,306104 + 0,305436}{4}$$

$$\bar{F} = 0,0305506$$

Nota: de la misma forma como se determinó en el ejemplo, se determinaron los valores en las tablas XLIII hasta XLIX.

Determinación error de precisión:

[Ecuación 3]

$$\% Er = \frac{|D_T - D|}{D_T}$$

Donde

% Er = porcentaje de error

D_T = dato teórico

D = dato a comparar

Ejemplo: determinación del error por precisión para la determinación de Zinc para la muestra 1 de la tabla XLIII.

$$\% Er = \frac{|17,91 - 21,54|}{17,91}$$

$$\% Er = 20,30$$

Nota: de la misma forma como se determinó en el ejemplo, se determinaron los valores en las tablas XLIII hasta XLIX.

Determinación de la desviación estándar:

[Ecuación 4]

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Donde

\bar{x} = valor promedio

n = número de datos totales

x_i = valor dato i

σ = desviación estándar

Ejemplo: determinación de la desviación estándar para el método cuando ferricianuro es mayor a 4 días y no se filtra la muestra, según tabla L.

$$\sigma = \sqrt{\frac{(22,17 - 20,29)^2 + (22,17 - 18,91)^2 + (22,17 - 27,31)^2}{3}}$$

$$\sigma = 4,50$$

Nota: de la misma forma como se determinó en el ejemplo, se determinaron los valores en la tabla L.

Determinación t de student:

[Ecuación 5]

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}$$

Donde

σ = desviación estándar

\bar{x} = valor promedio

μ = media poblacional

z = estadístico de prueba

Ejemplo: determinación del estadístico de prueba para la t de student para el método cuando ferricianuro es mayor a 4 días y no se filtra la muestra, según tabla L.

$$z = \frac{22,17}{4,50/\sqrt{3}}$$

$$z = 2,84$$

Nota: de la misma forma como se determinó en el ejemplo, se determinaron los valores en la tabla L.

Apéndice 4. Análisis estadístico

El análisis de varianza es una colección de modelos estadísticos y sus procedimientos asociados, en el cual la varianza está particionada en ciertos componentes debidos a diferentes variables explicativas.

El análisis de varianza de dos factores consta de dos factores y cuatro tratamientos, cada combinación define una celda en un arreglo de la siguiente forma:

Tabla XXII. Celda arreglo para el análisis de varianza de dos factores

| A | B | | Total |
|-------|----------|----------|-------|
| | 1 | 2 | |
| 1 | K_{11} | K_{12} | T_1 |
| 2 | K_{21} | K_{22} | T_2 |
| Total | T_1 | T_2 | T |

Fuente: elaboración propia.

La finalidad del análisis de varianza es comprobar cuál hipótesis es la que mejor se ajusta a la parte experimental del estudio, aceptando la hipótesis nula o la alternativa. Para el análisis se utilizan las siguientes ecuaciones.

Tabla XXIII. Ecuaciones para el análisis de varianza de dos factores

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | f |
|-------------------------|---|--------------------|------------------|---------|
| Número días preparación | $SSA = \frac{1}{J} \sum_{i=1}^i x_i^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | I-1 | SSA/(I-1) | MSA/MSE |
| Filtración | $SSB = \frac{1}{I} \sum_{j=1}^J x_j^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | J-1 | SSB/(J-1) | MSB/MSE |
| Error | $SSE = SST - SSA - SSB$ | (I-1)(J-1) | SSE/((I-1)(J-1)) | |
| Total | $SST = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | IJ-1 | | |

Fuente: elaboración propia.

Empleando un análisis de varianza de dos factores (número días de preparación ferricianuro y filtración) con un nivel de significancia de 0,10 se busco probar las siguientes hipótesis:

Ho: la determinación de Zinc no depende del número de días de preparación de ferricianuro.

Ho: la determinación de Zinc no depende de la precipitación básica con amoniaco y su posterior filtración.

Ha: la determinación de Zinc si depende del número de días de preparación de ferricianuro.

Ha: la determinación de Zinc si depende de la precipitación básica con amoníaco y su posterior filtración.

Comparativo: 39,86

Con base en los datos de error de las muestras se construyó la siguiente tabla:

Tabla XXIV. **Análisis de varianza del número de días de preparación de ferricianuro contra precipitación y filtración de la muestra**

| Días preparación ferricianuro | Precipitación y filtración | | Total |
|--|-----------------------------------|-----------|--------------|
| | Si | No | |
| >4 | 5,58 | 22,17 | 27,75 |
| <4 | 2,49 | 22,19 | 24,68 |
| Total | 8,07 | 44,36 | 52,43 |

Fuente: elaboración propia basado en tablas XLIII, XLIV, XLV y XLVI.

Tabla XXV. **Fuentes de variación del análisis de varianza del número de días de preparación de ferricianuro contra precipitación y filtración de la muestra**

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | f calculada | f tabulada |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| Número días preparación | 2,35 | 1 | 2,35 | 0,96 | 39,86 |
| Filtración | 329,23 | 1 | 329,23 | 135,48 | 39,86 |
| Error | 2,43 | 1 | 2,43 | | |
| Total | 334,01 | 3 | | | |

Fuente: elaboración propia basado en tabla XXIV.

Con base en esto se concluye que:

- La determinación de Zinc si depende de la precipitación básica con amoniaco y su posterior filtración.
- La determinación de Zinc no depende del número de días de preparación del ferricianuro.

Al aceptar la hipótesis en la a cual se afirma que la determinación de Zinc no depende del número de días de preparación del ferricianuro, se evaluó por tratamiento separado, es decir, cuándo hay filtración y cuándo no hay filtración

Para ello, se hizo uso de una prueba de hipótesis diferencia de medias de dos poblaciones. El primer grupo evaluado es cuándo no hay precipitación, con un nivel de significancia de 0,10 se busco evaluar las siguientes hipótesis:

Ho: la determinación de Zinc no depende del número de días de preparación de ferricianuro cuándo no hay precipitación.

Ha: la determinación de Zinc si depende del número de días de preparación de ferricianuro cuándo no hay precipitación.

El comparador es 2,132

El estadístico de prueba es:

$$t = \frac{(x_1 - x_2)}{sp \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Donde

X_n = media de los datos

sp = desviación de varianzas desconocidas

n_n = número de datos

Tabla XXVI. **Estadístico de prueba determinación de Zinc en función número días de preparación ferricianuro cuando no hay filtración**

| Muestra | \bar{x} | n | sp |
|----------------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 22,17 | 3 | 4,56 |
| 2 | 22,19 | 3 | |

Fuente: elaboración propia basado en tablas XLIII y XLIV.

La t calculada es de 0,011, el cual es un valor menor que 2,132 por lo cual se acepta la hipótesis nula: la determinación de Zinc no depende del número de días de preparación de ferricianuro cuando no hay precipitación.

El segundo grupo evaluado es cuándo si hay precipitación, con un nivel de significancia de 0,10 se busco evaluar las siguientes hipótesis:

Ho: la determinación de Zinc no depende del número de días de preparación de ferricianuro cuándo si hay precipitación.

Ha: la determinación de Zinc si depende del número de días de preparación de ferricianuro cuándo si hay precipitación y filtración.

El comparador es 2,132

Tabla XXVII. **Estadístico de prueba determinación de Zinc en función número días de preparación ferricianuro cuando si hay filtración**

| Muestra | \bar{x} | n | sp |
|----------------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 5,58 | 3 | 1,54 |
| 2 | 2,49 | 3 | |

Fuente: elaboración propia basado en tablas XLV y XLVI.

La t calculada es de 2,45, el cual es un valor mayor que 2,132 por lo cual se rechaza la hipótesis nula: la determinación de Zinc si depende del número de días de preparación de ferricianuro cuándo si hay precipitación y filtración.

Por último, se realizó un análisis de varianza de un factor para evaluar la concentración de ferricianuro dentro de la muestra.

Tabla XXVIII. **Celda arreglo para el análisis de varianza de un factor**

| | | | | | | |
|------------|----------|----------|----------|----------|-------------|------------|
| A | 1 | 2 | 3 | n | Media | σ |
| n_1 | n_{11} | n_{12} | n_{13} | n_{1n} | \bar{n}_1 | σ_1 |
| n_2 | n_{21} | n_{22} | n_{23} | n_{2n} | \bar{n}_2 | σ_2 |
| n_n | n_{n1} | n_{n2} | n_{n3} | n_{nn} | \bar{n}_3 | σ_3 |
| Gran media | | | | | \bar{n}_t | |

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXIX. **Ecuaciones para el análisis de varianza de un factor**

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | f |
|----------------------------|---|--------------------|----------------|---------|
| Concentración ferricianuro | $SSTr = \frac{1}{J} \sum_{i=1}^i x_i^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | I-1 | SSTr/(I-1) | MSA/MSE |
| Error | $SSE = SST - SSTr$ | I(J-1) | SSE/(I(J-1)) | |
| Total | $SST = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2 - \frac{1}{IJ} x^2$ | IJ-1 | | |

Fuente: elaboración propia.

Empleando un análisis de varianza de un factor (concentración de ferricianuro) con un nivel de significancia de 0,10 se busco probar las siguientes hipótesis:

Ho: la determinación de Zinc no depende de la concentración de ferricianuro.

Ha: la determinación de Zinc si depende de la concentración de ferricianuro.

Con base en los datos de error de las muestras se construyó la siguiente tabla:

Tabla XXX. **Análisis de varianza de la concentración de ferricianuro**

| Concentración | 1 | 2 | 3 | Media | σ |
|----------------------|----------|----------|----------|--------------|----------------------------|
| 0,0060 | 0,08 | 4,05 | 1,87 | 6,00 | 2,00 |
| 0,0030 | 9,62 | 7,65 | 4,76 | 22,03 | 7,35 |
| 0,0005 | 6,06 | 6,61 | 8,62 | 21,31 | 7,10 |
| Gran media | | | | 16,45 | |

Fuente: elaboración propia basado en tablas XLVII, XLVIII y XLIX.

Tabla XXXI. **Fuente de variación de la concentración de ferricianuro**

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | f |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------|
| Concentración ferricianuro | 295,08 | 2 | 147,54 | 21,22 |
| Error | 23,44 | 6 | 3,90 | |
| Total | 318,52 | 8 | | |

Fuente: elaboración propia.

El comparador es $F = 3,11$, por lo cual se rechaza la hipótesis nula: la determinación de Zinc si depende de la concentración de ferricianuro.

Se realizó por último la prueba de Turkey y se encontró que a las concentraciones de 0,003 y 0,0005 gramos por muestra no existe variación significativa.

Apéndice 5. **Datos originales**

Tabla XXXII. **Volumen consumido EDTA para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y sin filtrar**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|--------------------|-----------------|-----------|----------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0508 | 6,00 | 3,60 | 0,304028 | 30 |
| 2 | 0,0414 | 5,80 | 2,90 | 0,304028 | 28 |
| 3 | 0,0560 | 5,75 | 4,20 | 0,304028 | 28 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XXXIII. **Volumen consumido EDTA para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y sin filtrar**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|--------------------|-----------------|-----------|----------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0466 | 5,60 | 3,50 | 0,304028 | 27 |
| 2 | 0,0509 | 5,90 | 3,60 | 0,304028 | 26 |
| 3 | 0,0542 | 5,80 | 3,80 | 0,304028 | 27 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XXXIV. **Volumen consumido EDTA para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y con filtración**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|--------------------|-----------------|-----------|----------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0535 | 6,00 | 2,95 | 0,304028 | 25 |
| 2 | 0,0484 | 5,80 | 2,65 | 0,305307 | 28 |
| 3 | 0,0531 | 5,75 | 3,00 | 0,305307 | 28 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XXXV. **Volumen consumido EDTA para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y con filtración**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|--------------------|-----------------|-----------|----------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0567 | 6,00 | 3,20 | 0,305307 | 26 |
| 2 | 0,0542 | 5,80 | 3,15 | 0,305307 | 26 |
| 3 | 0,0561 | 5,75 | 3,20 | 0,305307 | 26 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XXXVI. **Volumen consumido EDTA para muestra 179 procedente mina Caquipec, con 0,006 g de ferricianuro**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|--------------------|-----------------|-----------|----------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0563 | 5,45 | 3,30 | 0,305307 | 25 |
| 2 | 0,0533 | 5,75 | 3,00 | 0,305307 | 25 |
| 3 | 0,0502 | 5,75 | 3,00 | 0,305307 | 25 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XXXVII. **Volumen consumido EDTA para muestra 179 procedente mina Caquipec, con 0,003 g de ferricianuro**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|--------------------|-----------------|-----------|----------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0545 | 5,90 | 2,90 | 0,304186 | 29 |
| 2 | 0,0515 | 6,05 | 2,75 | 0,304186 | 28 |
| 3 | 0,0535 | 5,80 | 2,95 | 0,304186 | 29 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XXXVIII. **Volumen consumido EDTA para muestra 179
procedente mina Caquipec, con 0,0005 g de
ferricianuro**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|------------------------|---------------------|-----------|--------------------------|---------------|-------------------|
| 1 | 0,0490 | 5,35 | 2,65 | 0,305307 | 28 |
| 2 | 0,0502 | 5,50 | 2,70 | 0,305307 | 27 |
| 3 | 0,0541 | 5,80 | 2,85 | 0,305307 | 26 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XXXIX. **Factor Zinc metálico**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | Factor | T (°C) |
|------------------------|---------------------|-----------|--------------------------|---------------|-------------------|
| 1 | 0,0152 | 6,05 | 5,00 | 99,994 | 19 |
| 2 | 0,0141 | 5,80 | 4,60 | 99,994 | 19 |
| 3 | 0,0150 | 5,75 | 4,90 | 99,994 | 20 |
| 4 | 0,0168 | 5,75 | 5,50 | 99,994 | 19 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Tabla XL. **Factor solución estándar de Cloruro de Zinc**

| Muestra No. | Masa (g) | pH | Vol EDTA (mL) | T (°C) | % Zinc | Factor |
|--------------------|-----------------|-----------|----------------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0412 | 6,05 | 2,90 | 19 | 21,4 | 0,304028 |
| 2 | 0,0428 | 5,80 | 3,00 | 19 | 21,4 | 0,305307 |
| 3 | 0,0597 | 5,75 | 4,20 | 20 | 21,4 | 0,304186 |
| 4 | 0,0428 | 5,50 | 3,00 | 20 | 21,4 | 0,305307 |

Fuente: elaboración propia basado en datos de mina Caquipec.

Apéndice 6. **Datos calculados**

Tabla XLI. **Determinación factor promedio Zinc estándar**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | % Zinc | Factor | Factor Medio |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|---------------------|
| 1 | 0,0152 | 5,00 | 99,994 | 0,303982 | 0,305506 |
| 2 | 0,0141 | 4,60 | 99,994 | 0,306503 | |
| 3 | 0,0150 | 4,90 | 99,994 | 0,306104 | |
| 4 | 0,0168 | 5,50 | 99,994 | 0,305436 | |

Fuente: elaboración propia basado en ecuación 1.

Tabla XLII. **Determinación factor para solución estándar de cloruro de Zinc**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | % Zinc | Factor |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,0412 | 2,90 | 21,4 | 0,304028 |
| 2 | 0,0428 | 3,00 | 21,4 | 0,305307 |
| 3 | 0,0597 | 4,20 | 21,4 | 0,304186 |
| 4 | 0,0428 | 3,00 | 21,4 | 0,305307 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuación 1.

Tabla XLIII. **Determinación Zinc para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y sin filtrar**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | Factor | % Zinc | % Error |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0508 | 3,6 | 0,304028 | 21,54526 | 20,2973885 |
| 2 | 0,0414 | 2,9 | 0,304028 | 21,29662 | 18,9090934 |
| 3 | 0,0560 | 4,2 | 0,304028 | 22,80207 | 27,3147362 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuaciones 2 y 3.

Tabla XLIV. **Determinación Zinc para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y sin filtrar**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | Factor | % Zinc | % Error |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0466 | 3,50 | 0,304028 | 22,83469 | 27,4968746 |
| 2 | 0,0509 | 3,60 | 0,304028 | 21,50293 | 20,0610479 |
| 3 | 0,0542 | 3,80 | 0,304028 | 21,31559 | 19,0150055 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuaciones 2 y 3.

Tabla XLV. **Determinación Zinc para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación mayor a 4 días y con filtración**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | Factor | % Zinc | % Error |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0535 | 2,95 | 0,304028 | 16,76414 | 6,39788866 |
| 2 | 0,0484 | 2,65 | 0,305307 | 16,71617 | 6,66571200 |
| 3 | 0,0531 | 3,00 | 0,305307 | 17,24896 | 3,69087433 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuaciones 2 y 3.

Tabla XLVI. **Determinación Zinc para muestra 204 procedente mina Caquipec, utilizando ferricianuro con preparación menor a 4 días y con filtración**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | Factor | % Zinc | % Error |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0567 | 3,20 | 0,305307 | 17,23071 | 3,79278875 |
| 2 | 0,0542 | 3,15 | 0,305307 | 17,74384 | 0,92776196 |
| 3 | 0,0561 | 3,20 | 0,305307 | 17,41500 | 2,76383462 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuaciones 2 y 3.

Tabla XLVII. **Determinación Zinc para muestra 179 procedente mina Caquipec, con 0,006 g de ferricianuro**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | Factor | % Zinc | % Error |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0563 | 3,30 | 0,305307 | 17,23071 | 1,73631383 |
| 2 | 0,0533 | 3,00 | 0,305307 | 17,74384 | 2,30676329 |
| 3 | 0,0502 | 3,00 | 0,305307 | 17,41500 | 3,72608599 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuaciones 2 y 3.

Tabla XLVIII. **Determinación Zinc para muestra 179 procedente mina Caquipec, con 0,003 g de ferricianuro**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | Factor | % Zinc | % Error |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0545 | 2,90 | 0,304186 | 16,18603 | 7,98164522 |
| 2 | 0,0515 | 2,75 | 0,304186 | 16,24293 | 7,65817929 |
| 3 | 0,0535 | 2,95 | 0,304186 | 16,77286 | 4,64549797 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuaciones 2 y 3.

Tabla XLIX. **Determinación Zinc para muestra 179 procedente mina Caquipec, con 0,0005 g de ferricianuro**

| Muestra No. | Masa (g) | Vol EDTA (mL) | Factor | % Zinc | % Error |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0490 | 2,65 | 0,305307 | 16,51148 | 6,13142028 |
| 2 | 0,0502 | 2,70 | 0,305307 | 16,42088 | 6,64652261 |
| 3 | 0,0541 | 2,85 | 0,305307 | 16,08362 | 8,56382549 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuación 2 y 3.

Tabla L. **Determinación estadístico de prueba para cada método**

| Método | Error | σ | n | Z |
|----------------------------|--------------|----------------------------|----------|----------|
| Ferri > 4 días sin filtrar | 22,17 | 4,50 | 3 | 2,84 |
| Ferri < 4 días filtrado | 22,19 | 4,62 | 3 | 2,77 |
| Ferri > 4 días sin filtrar | 5,58 | 1,64 | 3 | 1,95 |
| Ferri <4 días filtrado | 2,49 | 1,45 | 3 | 0,99 |
| Ferri 0,006 g filtrado | 2,58 | 1,02 | 3 | 1,46 |
| Ferri 0,003 g filtrado | 6,76 | 1,83 | 3 | 2,12 |
| Ferri 0,0005 g filtrado | 7,11 | 1,28 | 3 | 3,20 |

Fuente: elaboración propia basado en ecuaciones 4 y 5.

Tabla LI. **Determinación costo por análisis**

| Descripción | Costo (Q) | Cantidad | Costo Unidad (Q) |
|-------------------------|------------------|-----------------|-------------------------|
| Laboratorista | 3 500,00 mes | 400 muestra/mes | 8,75 |
| 3,3 Dimetilnaftidina | 2 400,00 | 1,00 g | 3,60 |
| Ferricianuro | 397,00 | 250,00 g | 0,01 |
| Hidróxido de amonio | 373,00 | 2,50 L | 0,50 |
| Acetato de sodio | 392,72 | 250,00 g | 0,65 |
| EDTA | 500,00 | 2,00 L | 1,25 |
| Agua desmineralizada | 25,40 | 18,90 L | 0,13 |
| Electricidad | 1,78 kwh | 0,50 h | 1,75 |
| Combustible | 30,00 galón | 10,00 galones | 30,00 |
| | | TOTAL | 46,64 |

Fuente: elaboración propia basado en Merck.