



**LIBRO DE LAS
XIII JORNADAS ARGENTINAS
DE TRATAMIENTO DE
MINERALES**

5, 6 y 7 de Octubre de 2016

Mendoza, Argentina

Editado por:

Daniela Suarez

Mario Rodriguez

Marcelo Esquivel



LIBRO DE LAS
XIII JORNADAS ARGENTINAS DE
TRATAMIENTO DE MINERALES (XIII JATRAMI)

5, 6 Y 7 DE OCTUBRE DE 2016

MENDOZA, ARGENTINA

Editado por:

Daniela Suarez

Mario Rodriguez

Marcelo Esquivel.

Suárez, Daniela Silvana

XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales / Daniela Silvana Suárez ; Mario Humberto Rodríguez ; Marcelo Esquivel. - 1a ed. ilustrada. - Mendoza : Universidad Nacional de Cuyo. Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado, 2016.
378 p. ; 31 x 22 cm.

ISBN 978-987-575-147-7

1. Minería. 2. Industria Minera. 3. Actas de Congresos. I. Rodríguez, Mario Humberto II. Esquivel, Marcelo III. Título
CDD 622

ISBN 978-987-575-147-7



COMITÉ CONSULTIVO

Horacio Flores. INBEMI-UNSa

Eduardo L. Tavani. CETMIC-CIC

Fernando Torres. UNCa

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente:

Marcelo R. Esquivel

Vice-presidente:

Mario H. Rodriguez

Secretaria:

Daniela S. Suarez

Vocales:

Jorge A. González

Norma G. Valente

Gustavo D. Rosales

Fernando Túnez

Diego S. Drajlín Gordón

Eliana G. Pinna

Colaboradores:

Claudio S. Godoy

Miriam D. Fraile

Alexander Resentera

Alejandra Barufaldi

Solange Muñoz

María L. Grasso

Lucas S. Flores

COMITÉ CIENTÍFICO

Coordinador: Mario Rodriguez. UNCuyo. CONICET

Pablo Arnal. CETMIC, UNLP. CONICET

Alejandra Giaveno. UNCo. CONICET

Roberto Meissl. UNSJ.

María del C. Ruiz. UNSL. CONICET

Pedro Sarquís. UNSJ. CONICET

Fernando Torres. UNCa.

Patricia Chiacchiarini. UNCo. CONICET

Ana María Celeda. CIPROMIN-INTEMIN

Juan M. Menéndez Aguado. UNIOVI. España

Ana Bohé. CNEA-CONICET

Edgardo Donati. CINDEFI. UNLP-CONICET

Liliana Garrido. CETMIC. UNLP.CONICET

Gustavo Curutchet. Univ. de San Martín. CONICET

Graciela del Valle Morales. UNSa.CONICET

Silvana Valdez. UNSa. CONICET

Paulo Braga. CETEM. Brasil

Silvia C. Alves França. CETEM. Brasil

Natalia Marchevsky. UNSL. CONICET

Vanesa Bazán. UNSJ.CONICET

Ana M. Vidales. UNSL

Lucía Barbosa. UNSL. CONICET

Daniel Rosales. UNCuyo. CONICET

Fernando Túnez. UNSL

Andrea N. Merino. INTEQUI. UNSL.

Graciela Valente. UNCuyo

Jorge González. UNCuyo. CONICET

AUSPICIOS:



**MENDOZA
GOBIERNO**



Ministerio de Economía,
Infraestructura y Energía
Subsecretaría de Energía y Minería



**Minera
San Jorge S.A.**



PRÓLOGO

El tratamiento de minerales es un proceso global que transforma recursos naturales no renovables en innumerables insumos y aplicaciones tecnológicas utilizadas en las diversas facetas económicas, antropogénicas y sociales de la civilización actual.

Dentro de este marco, las Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales (JATRAMI) han sido, desde su primera edición en el año 1988, la reunión de los más prestigiosos especialistas, nacionales y extranjeros, quienes han expuesto sus desarrollos, ideas y pensamientos sobre el quehacer en las distintas disciplinas de la temática.

Las XIII JATRAMI se realizaron en la Ciudad de Mendoza, los días 5, 6 y 7 de Octubre de 2016, con la presencia de investigadores e investigadoras de nuestro país, como así también de Brasil, Colombia, España, Perú y Chile.

Los tópicos presentados en estas Jornadas fueron:

Caracterización y procesamiento de minerales.

- Hidrometalurgia.
- Pirometalurgia.
- Biohidrometalurgia.
- Reciclado de materiales que contengan metales.
- Control y tratamiento de efluentes generados por la industria minera y relacionadas.
- Remediación de suelos contaminados con metales y minerales radiactivos.
- Temas de interés dentro de la industria metalúrgica, su relación con la preservación del ambiente y el control del cambio climático.

Conscientes de la importancia actual del cuidado ambiental y del objetivo fundamental de la sociedad mendocina en cuanto a la protección de las fuentes de agua y de la naturaleza virgen de la provincia, fueron el marco óptimo para unir esfuerzos y aunar criterios en cuanto a las prácticas mineras amigables con el ambiente y su importancia en la vida cotidiana de la sociedad en general.

Este libro contiene los Trabajos Completos presentados en las XIII JATRAMI, editados y ordenados de acuerdo a los tópicos mencionados.

Comisión Organizadora XIII JATRAMI

ÍNDICE DE TRABAJOS

Bioprecipitación mineral de hierro en perforaciones de agua en La Rioja.	1
Iron mineral bioprecipitation in water wells in La Rioja. V. Calbo, O. Furlong, M. Torres Deluigi	
Estudios preliminares de la biolixiviación de uranio en colas de mineral de un yacimiento argentino.	7
Preliminary studies of uranium bioleaching from mineral dumps of argentine ores. D.E. Camporotondi, M. Arias, P. Silva Paulo, R. Pizarro, M. Chocrón, M. Venturini	
Evolución de consorcios microbianos acidófilos nativos de la mina Toquepala, Tacna-Perú.	13
Evolution of growth in microbial consortium natives in the mine of toquepala from Tacna-Perú. D. Castillo, C. Clavijo, V. Chipana, J. Centeno, P. Eyzaguirre, S. Delgado, L. De la Vega	
Biolixiviación de un mineral sulfurado de Altar (Argentina).	19
Bioleaching of a sulfide ore from Altar (Argentina).	
P. Chiacchiarini, C. Nolasco, A. Ferrando, L. Surin, A. Giaveno	
Estudio comparativo del desempeño de una bentonita y un desecante comercial en la adsorción de vapor de agua.	25
Comparative study of the performance of a bentonite and a commercial desiccant in the adsorption of water vapor. N. Castrillo, A. Mercado, C. Volzone	
Optimización multiobjetivo de planificación de mina con criterios técnicos y económicos.	31
Multiobjective optimization of mine planning with technical and economic objectives. O. D. Chuk,, C. G. Rodríguez Medina, L.V. Gutiérrez, J.P. Gil, E. A. Núñez	
Estudio de relaves mineros de hierro para ser utilizado en la industria de fertilizantes.	37
Mining tailings study for use in fertilizer industry. A. Díaz, G. Castro, C. Murúa, E. Muñoz	
Adsorción de Cu²⁺ en organoarcilla: efecto del surfactante	43
Adsorption of Cu ²⁺ on organoclays: surfactant's effect C. Fernández Morantes, A.M.Fernández Solarte, G. Curutchet, R.M. Torres Sánchez	
Desorción, floculación y filtración en columna de metil-tiofanato adsorbido en nanomontmorillonitas.	49
Desorption, flocculation and column filtration of adsorbed thiophanate methyl on nanomontmorillonites. M. Flores, T. Undabeytia, E. Morillo, R. M. Torres Sánchez	
Mineralogical and chemical characterization of heavy minerals from Luis Correia beach sand, Piauí, Brazil.	55
Caracterización mineralógica y química de los minerales pesados de las arenas de Luis Correia, Piauí, Brasil. C.C. Gonçalves, P.F.A. Braga	
Caracterización y evaluación de la calidad de bentonitas provenientes de las provincias de San Juan y Río Negro (Argentina) para uso en industria petrolera y cerámica.	61
Quality characterization and evaluation of bentonites from the provinces of San Juan and Rio Negro (Argentina) for their use in the oil and ceramics industries. N. Hidalgo, A. Senese, E. Cano, M. Matar	

Identificación de impurezas asociadas a un mineral de uranio para su posterior tratamiento metalúrgico.	67
Identification of impurities associated with an uranium ore for further metallurgical treatment. R. Lara, A. Díaz, E. Espín, I. Orozco, I. Colque	
Avaliação de uma rota de concentração magnética para um itabirito minério de ferro.	73
Evaluation of a magnetic concentration route for an itabiritic iron ore. M. F. da Silva Lima, R. Magriotis Papini, P. R. de Magalhães Viana	
Caracterización química y mineralógica de yacimientos auríferos beneficiados artesanalmente con mercurio en el nordeste del departamento de Antioquia – Colombia.	79
Chemical and mineralogical characterization of gold deposits artisanally processed using mercury in northeast of the Antioquia region – Colombia. L. Echeverry, J. Cataño, N. Rojas	
Spatial distribution of layer charge in a bentonite deposit, a powerful tool for mine planning.	85
Distribución espacial de la carga foliar en un depósito de bentonitas, una herramienta poderosa para planificación de minas. G. Machado, G. Christidis, N. Dani, A. Mexias, H. Kahn	
Flotação de amfibólios com amina primária e sal quaternário de amônio	91
Amphibole flotation with primary amine and ammonium quaternary salts P. R. de Magalhães Viana, R. Magriótis Papini	
Modificaciones de una bentonita con especies de OH-Al: tratamiento térmico y caracterización.	97
Modifications on a bentonite with OH-Al species: thermal treatment and characterization. J. M. Martinez, L. B. Garrido, C. Volzone	
Modelización mediante la función de Swrebec de las curvas granulométricas en hidrociclones.	103
Particle size distribution modeling with the Swrebec function in hydrocyclons. L.D. Menéndez Aguado, G. Gonzalez García, J. M. Menéndez Aguado	
Variación del índice de trabajo en molino de bolas según el grado de molienda para varias menas de tungsteno.	109
Ball mill work index study as a function of grinding size in different tungsten ores. G. González García, J.M. Menéndez Aguado.	
Liga fosfórica a alta temperatura en arcilla caolinítica.	115
High temperature phosphate-bonded kaolinitic. A. Mocciaro, M. B. Lombardi, A. N. Scian	
Estudio de caracterización de las arenas del corredor bioceánico, departamento Jáchal, provincia de San Juan como recurso minero susceptible de ser explotado como materia prima industrial.	121
Characterization study of corridor bioceanic sands, Jáchal department, province of San Juan, as a mineral resource susceptible to be operated as raw industrial material. M. Negrelli, M. Romero, A. Arroqui, M. V. Soria	
Interação entre amido e hematita e sua influência na flotação de minério de ferro.	127
The interaction of starch and hematite and its influence on iron ore flotation. E. R. Peçanha, C. L. Schneider, M. B. M. Monte	
Procesamiento de arenas silíceas para su uso como agentes de fracturación.	133
Siliceous sand processing for being used as fracturing agents. P. E. Sarquís, H. Cevinelli, G. Castro, L. García, C. Salem, M. Gonzalez	

Estudio de recuperación y modelo cinético de flotación en un mineral de cobre para obtener un producto comercializable.	139
Recovery study and kinetic flotation modelling in a copper ore to get a saleable product.	
M. I. Ulla, F. Torres	
Correlación entre las zonas de alteración y la geoquímica de un sistema de pórfido cuprífero: depósito de Taca Taca, provincia de Salta.	145
Interrelation between alteration zones and geochemistry of a porphyry copper system: Taca Taca deposit, Salta province.	
G. Valente, L. Fernández Robbio, M. Fraile, M. Godoy, J. González, G. Almandoz	
Estudos de potencial zeta dos principais minerais de um minério de espodumênio.	151
Zeta potencial studies of the main minerals of a spodumene ore.	
A. Correa de Araujo, P. R. de Magalhães Viana, R. Magriótis Papini	
Organo-montmorillonita con cloruro de cetilpiridinio: sitios superficiales involucrados.	157
Organo-montmorillonite exchanged with cetylpyridinium chloride: surface sites involved.	
F. Yarza, R. M. Torres Sánchez	
Recuperación de sales en plantas de ósmosis inversa en La Rioja.	163
Recovery of salts in reverse osmosis plants in La Rioja.	
V. Calbo, R. Soule, M. Alitta, C. Baldo, C. Munuce, M. Mercado, E. Díaz, J. Carrizo	
Application of flocculants for improving dewatering and filtration properties.	169
Aplicación de floculantes para mejorar las propiedades de deshidratación y filtración.	
T. S. Gadelha, A. A. G. Gonçalves, S. C. A. França	
Inorganic waste recuperation for construction material.	175
Residuo inorgánico recuperado como material de construcción.	
M. Gamarra Lefter, L. González, L. Almazán	
Caracterización fisicoquímica y textural de una bentonita y su aplicación como adsorbente.	181
Physicochemical and textural characterization of a bentonite and its application as adsorbent.	
L. Garay Romero, J. Vidal Treber, G. Amaya, E. Marchevsky, N. Marchevsky, M. M. Barroso Quiroga.	
Cerámico como producto de residuo reciclado.	187
Clay as product recycled waste.	
L. Gonzalez, M. Gamarra Lefter, L. Almazan	
Xanthate removal on caulinite.	193
Utilização da caulinita na remoção do xantato.	
M. P. Sepúlveda, R. M. Papini, Z. M. Magriotis, M. S. F. Pimentel, P. R. M. Viana	
Remoción de arsénico de aguas sintéticas usando un material de bajo costo (lana de acero).	199
Arsenic removal from synthetic water using a low cost material (steel wool).	
J. Vidal Treber, L. Garay Romero, V. Acuña, E. Marchevsky, N. J. Marchevsky, M. M. Barroso Quiroga	
Reextracción selectiva de uranio en presencia de molibdeno.	205
Selective uranium stripping from solution bearing molybdenum.	
M. J. Arias, V.A. Díaz, M. Chocrón	
Estudio de la precipitación de oro con polvo de zinc y de aluminio desde soluciones con tiosulfato de amonio.	211
Study of gold precipitation from ammonium thiosulfate solution by zinc and aluminium powders	
M. Caroprese, R. Meissl, R. Lara	

Modelación de ensayos de mineral en columnas de lixiviación.	217
Modeling test of mineral in column leach. C. H. Delahaye, T. A. Berenguer, M. A. Bilbao, G. Gatica	
Estudio cinético preliminar de la lixiviación del LiCoO₂ con HNO₃	223
Preliminary kinetic study of the leaching of LiCoO ₂ with HNO ₃ M. L. Grasso, E. G. Pinna, J. A. González, M. H. Rodriguez	
Lixiviación de minerales auríferos doblemente refractarios.	229
Leaching of double refractory gold ores. R. J. Meissl, V. A. Quinzano, E. M. Barrera	
Efecto del ion cloruro sobre la extracción de cobre con solventes.	235
Effect of chlorine ion on copper solvent extraction. P. Navarro, C. Vargas, D. Espinoza, M. Duk	
Obtención de uranio a partir de licores lixiviados, producidos por el método alcalino.	241
Obtaining uranium from liquors leachate produced by the alkaline method. I. Orozco, M. Romero, R. Lara, E. Caroprece	
Procesos alternativos al cianuro para la disolución de oro.	247
Alternatives process to cyanide for gold dissolution. C. Perea, O. J. Restrepo Baena	
Extracción de Li y Co de los cátodos de las baterías ion-Li agotadas empleando ácido fosfórico.	253
Extraction of the Li and Co of the cathodes spent battery li-ion with phosphoric acid. E. Pinna, M. C. Ruiz, D. S. Drajlín, M. W. Ojeda, M. H. Rodriguez	
Análisis univariable de la disolución de LiCoO₂ en medio acuoso y reductor empleando HF.	259
Analysis univariable of the dissolution of LiCoO ₂ reducing and aqueous medium using HF. E. G. Pinna, M. C. Ruiz, A. A. Martínez, M. W. Ojeda, M. H. Rodriguez	
Influencia de la granulometría en la lixiviación de compósitos auríferos.	265
Influence of particle size in gold composite leaching. V. A. Quinzano, R. J. Meissl, E. M. Barrera	
Obtención de ácido bórico mediante lixiviación de hidrobóracita.	271
Boric acid obtained from hydroboracite. A. Riveros, L. Kwok, H. Flores	
Estudio cinético de la disolución del LiCoO₂ de LiBs con H₂SO₄	277
Kinetic study of the dissolution of LiCoO ₂ from LiBs with H ₂ SO ₄ D. Suarez, A. Resentera, L. Flores, S. Drajlín, M. Rodriguez	
Estimación de parámetros cinéticos de la reacción boro-trimetilpentanediol.	283
Kinetic parameters estimate for the boric acid-trimethylpentanediol reaction. S. Valdez, A. Orce, H. Flores	
Comportamiento disolutivo del oro en medio alcalino utilizando tiourea.	289
Dissolution behavior of gold in alkaline media using thiourea. C. Vargas, P. Navarro, R. Reyes, V. Pavez-Giani.	
Extracción de Potasio a partir de muscovita mediante cloración con CaCl₂	295
Potassium extraction from muscovite using chlorination roasting with CaCl ₂ L. Barbosa, P. Orosco, M. Ruiz, J. González, M. Ojeda	
Proceso alternativo de extracción de litio a partir α-espodumeno con CaO	301
Alternative extraction process of lithium from α -spodumene with CaO P. A. Braga, S. França, M. H. Rodriguez y G. D. Rosales	

Procesos de cloración y carbocloración de U₃O₈ con Cl₂(g).	307
Chlorination and carboclorination process of U ₃ O ₈ with Cl ₂ (g).	
C. N. Guibaldo, G. De Micco, A. E. Bohé	
Obtención de renio a partir de minerales sulfurados por reducción carbotérmica.	313
Rhenium obtaining from sulphur minerals by carbothermic reduction.	
I. Orozco, V. Bazan, E. Brandaleze	
Desarrollo de materiales para aplicaciones ambientales y energéticas a partir de aleaciones agotadas.	319
Material development for energy and environmental applications from exhausted alloys.	
A. Carnicero, A. A. Quiroga, M.R. Esquivel	
Recuperación de zinc de catalizadores usados	325
Zinc recovery from spent catalysts	
G. De Micco, F. J. Pomiro, J. M. Grau, G. Fernandez, M. Baroni, A. E. Bohé	
Diseño básico de una planta de procesamiento para recuperación de oro a partir de escorias de fundición.	331
Fundamental design of a processing plant for slag gold recovery.	
C. Mamani, R. Meissl	
Reciclado de aleaciones para desarrollo de materiales de alto valor agregado.	337
Alloys recycling for the development of high value added materials.	
S.A. Obregón, M.R. Esquivel	
Resuspensión de suelos mineros: estudio por vibración.	343
Resuspension of mineral soils: a study by vibration.	
F, Balladore, O. A. Benegas, R. O. Uñac, A. M. Vidales	
Uso de resíduos da mineração na fertilização de solos no Brasil – Estado da arte de projetos desenvolvidos no centro de tecnologia mineral (CETEM).	349
The use of mineral residues as agrominerals to soil fertilization in Brazil – State of art of projects developed at centre for mineral technology (CETEM).	
S. C. A. França, A. C. Rizzo, C.D. Cunha, A. B. Luz, R.C.C. Ribeiro	
Surface tension estimation through analytical geometry.	355
Estimación de tensión superficial por geometría analítica	
V. Barcelos, J. A. M. da Luz	
Microflotación de minerales de itabiritos.	361
Microflotation of minerals from itabirites.	
A. S. Campos, , J. A. M. da Luz	
Estudio de materiales como adsorbentes de efluentes contaminantes.	367
Study of materials as adsorbents of polluted effluents.	
N. A. Merino, M. Ponce, V. García, M. Ponzi, N. A. Comelli	
Arcillas tratadas para la remoción de azul de metileno	373
Treated clays to remove methylene blue	
L. Rojas Salazar, M. C. Avila, N. Comelli	

BIOPRECIPITACION MINERAL DE HIERRO EN PERFORACIONES DE AGUA EN LA RIOJA

IRON MINERAL BIOPRECIPITATION IN WATER WELLS IN LA RIOJA

Calbo, V.^{1/2}, Furlong, O.³, Torres Deluigi M.³.

1- GAIA, Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Rioja. San Nicolás de Bari (E) 1100, CP 5300, La Rioja, Argentina.

2- CENIIT, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional de La Rioja, Gob. Luis Vernet 1130, CP 5300, La Rioja, Argentina.

3- Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis. Ejercito de los Andes 950, CP 5700, San Luis, Argentina.

vicentecalbo@gmail.com

RESUMEN

Existen bacterias que colonizan las perforaciones de agua produciendo bioprecipitación de minerales, corrosión metálica o ambas. Este fenómeno es conocido como corrosión inducida por microorganismos CIM, y ha sido detectado en varias provincias argentinas, incluida La Rioja. En este proceso participan dos tipos de bacterias, BRS y ferrobacterias.

Las BRS, bacterias reductoras de sulfato, anaeróbicas, son altamente corrosivas. Las ferrobacterias de este proceso, aeróbicas, pueden ser bacterias precipitantes no oxidantes del metal, que precipitan sobre las tuberías el hierro disuelto en el agua subterránea, o bacterias precipitantes oxidantes del metal, que corroen el hierro y lo precipitan en la perforación como biomaterial de composición idéntica a los minerales de hierro pero estructura particular.

En una perforación pueden encontrarse solamente ferrobacterias, pero las BRS necesitan de las anteriores para generar bionichos anaeróbicos que les permitan prosperar.

La presencia de estas bacterias, en el caso de La Rioja, se ha determinado en laboratorio por medio de cultivos en medios líquidos y sólidos específicos y por microscopía óptica. Los cultivos comprobaron la presencia de las bacterias del hierro y las BRS. La microscopía óptica mostró la morfología típica de estos microorganismos.

La biomineralización de óxido de hierro se ha confirmado por medio de microscopía de barrido electrónico que ha mostrado su estructura y composición. Las micrografías obtenidas muestran la forma peculiar de la biomineralización y el espectrómetro adosado detectó los picos de Fe y O, consistentes con el fenómeno.

Palabras Clave: bioprecipitación, hierro, perforaciones, La Rioja.

ABSTRACT

There are bacteria that colonize water wells and cause mineral bioprecipitation, metallic corrosion, and sometimes both. This phenomenon is known as microbially induced corrosion (MIC) and it has been detected in many Argentinean provinces, including La Rioja. There are two types of bacteria involved in this process: sulfate reducing bacteria and iron bacteria.

Sulfate reducing bacteria are highly corrosive anaerobic bacteria. Iron bacteria, on the other hand, are aerobic, and can be non-oxidizing precipitating bacteria, which precipitate over the pipes the iron that was dissolved in underground water; or iron-oxidizing precipitating bacteria, which corrode iron and precipitate it in the wells as biomaterial with a composition identical to that of iron minerals but with a particular structure.

Only iron bacteria can be found on wells, but the sulfate reducing bacteria need the iron bacteria in order to generate anaerobic environments in which to prosper.

The presence of these bacteria, in the case of La Rioja, has been confirmed in laboratories by growing specific liquid and solid cultures, and also via optical microscope. The cultures confirmed the presence of iron bacteria and sulfate-reducing bacteria. The optical microscopy showed the typical morphology of these microorganisms. The biomineralization of iron oxyde was confirmed via scanning electron microscope, through which their structure and composition could be seen. The micrographs obtained evidence the particular shape of the biomineralization and the attached spectrum detected the Fe and O peaks, which is consistent with the phenomenon.

Keywords: bioprecipitation, iron mineral, water wells, La Rioja

INTRODUCCIÓN

Los nuevos materiales que la industria ha producido e incorporado en diferentes procesos, al igual que las sustancias naturales, pasan por un proceso de degradación en los que en mayor o menor medida, y según las condiciones del ambiente, participan los microorganismos. Los hongos, las algas, los líquenes, y las bacterias son cada vez más estudiados como agentes de alteración de los materiales que emplea la industria moderna [1]

Las estructuras industriales y urbanas, las máquinas, las instalaciones y todo tipo de artefacto producido por el hombre, cotidianamente quedan expuestos al medio natural, o a condiciones especiales para su funcionamiento. Estas condiciones particulares implican principalmente diversos rangos y combinaciones de pH y temperatura, entre otros parámetros, [2].

Los microorganismos aceleran procesos que se dan naturalmente, funcionan como agentes catalíticos que aumentan la cinética de las reacciones redox, multiplicándola.

En 1898 se caracterizaron unas bacterias que atacan y precipitan hierro, estos microorganismos [4] fueron caracterizados como quimioautotróficos, determinándose que obtenían la energía por la oxidación de ión ferroso a férrico. Posteriormente se definieron dos grupos funcionales, Bacterias Precipitantes Oxidantes del Metal, BPOM que atacan y precipitan el metal y Bacterias Precipitantes No Oxidantes del metal BPNM, que precipitan hierro disuelto[4].

Luego fueron detectadas las bacterias reductoras de sulfato, las BRS, que producen la reducción no asimilatoria de sulfatos, utilizan este compuesto como aceptor final de electrones, en estas reacciones redox se genera la energía para su metabolismo, el resultado final es la formación de sulfuro. Existen dos dominios asociados a este proceso, las Bacterias y las Arqueas, ambos microorganismos son englobados en la denominación BRS, [3].

A mediados del siglo XX todas estas bacterias fueron asociadas al envejecimiento prematuro de las instalaciones de bombeo de agua subterránea. En nuestro país, el problema fue detectado a finales del siglo pasado en Río Negro, Santa Cruz, Mendoza, Entre Ríos, La Pampa y Buenos Aires, [4]. Más recientemente se incorporó a esta lista Catamarca y como resultado de nuestro trabajo, se confirma La Rioja[2].

BIOPELÍCULA, BIOCORROSIÓN Y BIOINCRUSTACIÓN

Las bacterias en general, y las asociadas al fenómeno CIM en particular, pueden ser planctónicas: se desarrollan suspendidas en un medio líquido, sésiles: desarrollan su ciclo adheridas a una superficie, o pueden tener ambos comportamientos. Las bacterias del fenómeno CIM son principalmente sésiles, pero los desprendimientos adquieren comportamiento planctónico, hasta que encuentran otra superficie apta para colonizar. Tenemos acá una de las posibles formas contaminar otras instalaciones.

Las bacterias sésiles componen una capa sobre las superficies que se denomina biopelícula o biofilm, “una estructura dentro de la cual las células están dispersas y la mayoría del carbono orgánico está retenido como sustancia polimérica extracelular, la que actúa como un revestimiento protector y como una potencial reserva de nutrientes para las bacterias que allí habitan” [5], figura 1.

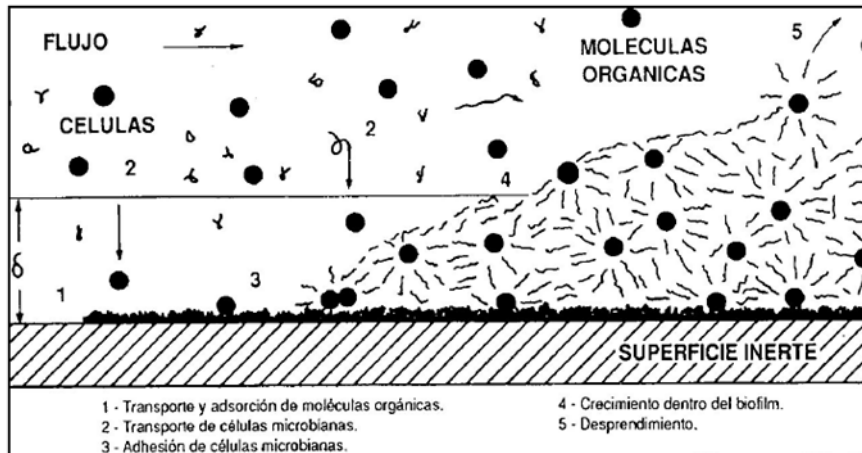


Figura 1: Etapas del bioensuciamiento, [6].

Las bacterias aeróbicas del hierro y las bacterias anaerobias, por mecanismos diferentes pero complementarios, consumen el material adelgazándolo o perforándolo, figura 2.

La bioincrustación consiste en la precipitación y cementación de los productos metabólicos de las bacterias. Con el transcurso del tiempo cada bacteria produce un sedimento específico que capa tras capa engrosa su espesor. Cuando la superficie afectada es el interior de una tubería (conducciones), figura 2, u orificios (filtros de tubería de impulsión de agua), la incrustación o bioensuciamiento produce una obstrucción que llega al punto de dejarlos inoperables.

EVALUACIÓN DE INDICIOS

Los primeros indicios están dados por cambios en la calidad organoléptica del agua. Son más evidentes en el agua que comienza a bombearse luego de un tiempo de parada de la bomba.

Sabor: El fenómeno CIM afecta el sabor del agua que se torna amargo y desagradable.

Color: El color que adquiere el agua es amarillento, característico del hidróxido férrico. Este se encuentra absorbido en el mucílago, exopolímero que compone la capa externa de la biopelícula. Por agitación el mucílago se deshace y colorea el agua.

Olor: El olor que se presenta con mayor frecuencia es el característico a huevos podridos, que corresponde al desprendimiento de SH₂ producido por las bacterias BRS.

Untuosidad al tacto: Este indicio se debe a la presencia de los restos de la sustancia gelatinosa que forma el mucílago de las ferrobacterias.

Si se presentan, estos indicios se encuentran casi en su totalidad. El menos frecuente es el olor fétido.

Cuando la perforación es sometida a mantenimiento, generalmente por reemplazo de la bomba, puede observarse la tubería en superficie. Si esta presenta nódulos, costras, colores oscuros debajo de las incrustaciones pardas, perforaciones por picado o escamado, se reafirma la hipótesis del fenómeno CIM. También puede recurrirse a video sonda para obtener imágenes del interior del tren de bombeo.

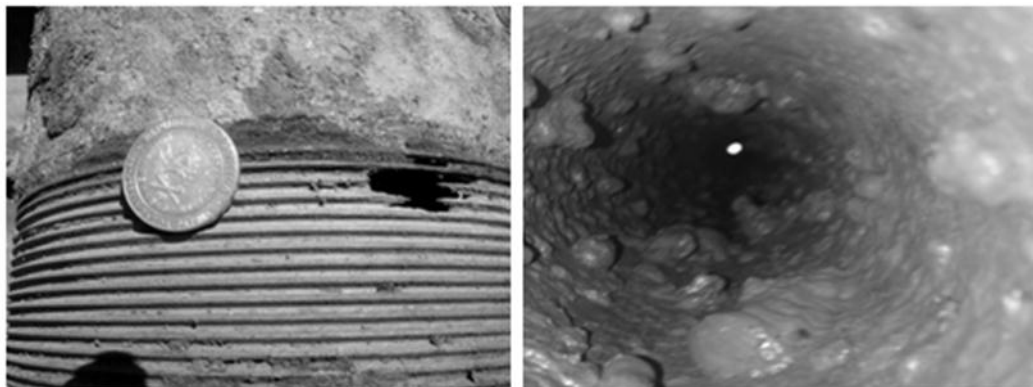


Figura 2: Corrosión exfoliante (izq.). Nódulos bioincrustados (der.).

LABORATORIO

En la confirmación del fenómeno CIM, la etapa siguiente a la de detección de indicios es la de ensayos en laboratorio.

Muestreo: De las técnicas recomendadas, optamos por las incrustaciones[4], estas presentan la ventaja de contener bacterias y las esporas que se forman cuando las condiciones de crecimiento se tornan adversas.

Cultivos: Para la constatación de la presencia de los microorganismos del fenómeno CIM en laboratorio, se han empleado técnicas combinadas de bacteriología y microscopía. Las bacterias del fenómeno CIM corresponden a varias especies y géneros. Debido a esto se recurrió a diversas soluciones y medios de cultivos líquidos y sólidos, de manera tal que por la combinación de resultados, se pueda tener una aproximación de la composición del consorcio bacteriano, Tabla 1.

Tabla 1: Siembras en medios sólidos - Desarrollos observados

Medios sólidos	Cocos +	Bacilos +	Bacilos -
Agar nutritivo enriquecido con tioglicolato	Si	Si	Si
Agar sangre	Si	Si	Si
Agar chocolate	Si	Si	Si
Mac Conkey	No	Si	No
Levine	Sin sembrar	Si	No
CLDE	Sin sembrar	Si	No
TSI	Sin sembrar	Sin sembrar	No
E.M.B.	Sin sembrar	Sin sembrar	No
Medio especial Para BRS	Sin sembrar	Sin sembrar	Si

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y MICROANÁLISIS

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy) permite obtener imágenes de alta resolución de la forma de objetos, y cuando se le agrega capacidad analítica mediante un espectrómetro dispersivo en energía (EDS, del inglés Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), brinda además información sobre la composición química de muestras sólidas, [7]. El SEM utilizado en este trabajo es un LEO 1450-VP perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la UNSL.

La micrografía muestra una morfología consistente con biomineralización resultante del fenómeno CIM, figura 3 (micrografía). El EDS correspondiente se muestra en la figura 4, en la misma se observan los picos de oxígeno y hierro, que implican la presencia de óxidos que se ajustan al metabolismo de las ferrobacterias (el pico sin identificar corresponde al oro con el que se trata la muestra).

COOPERACIÓN EN EL CONSORCIO BACTERIANO

Tanto las bacterias de hierro como las BRS fueron confirmadas en esta muestra en ensayos microbiológicos, y la microscopía SEM ratifica las primeras y no descarta las segundas.

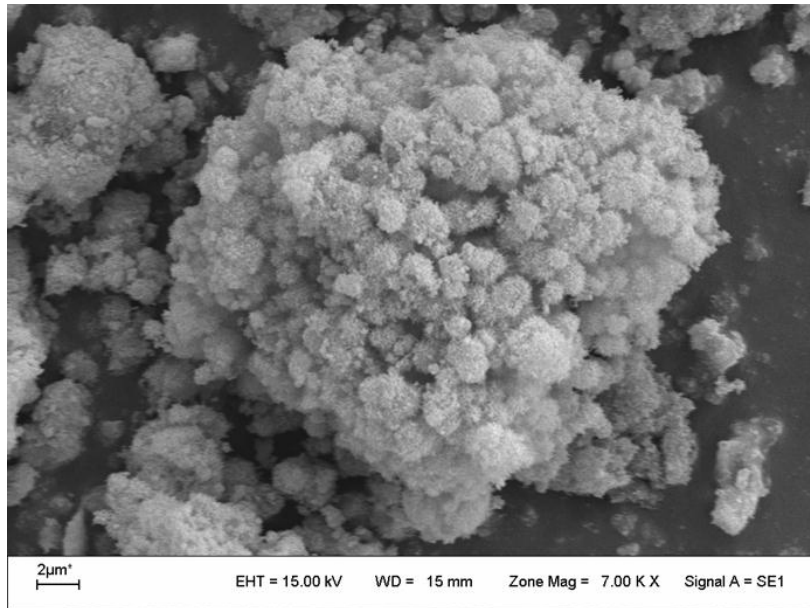


Figura 3: Micrografía de la biomineralización.

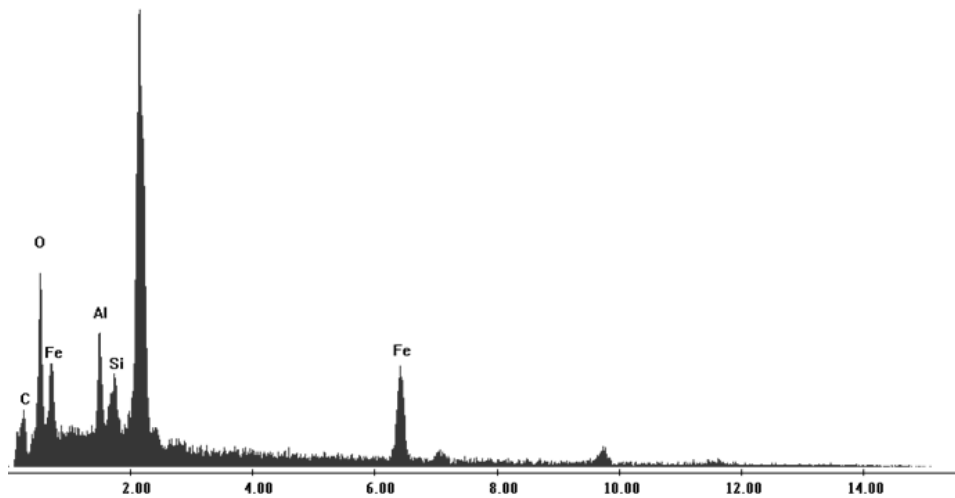


Figura 4: Espectro EDS.

Las BRS son un grupo estrictamente anaerobio, restringido a zonas con total ausencia de oxígeno. Sin embargo se han detectado algunas especies con comportamiento microaerófilo, que reducen o detienen su proceso respiratorio en concentraciones de oxígeno entre el 1 y 2%, [8]. La intolerancia al oxígeno puede deberse a la sensibilidad de algunas proteínas y enzimas relacionadas con el proceso respiratorio, [9].

Las BRS pueden prosperar en nichos anaerobios de ambientes aerobios. La explicación es que algunos organismos aerobios, como las bacterias del hierro, llegan a consumir la totalidad del oxígeno, forman costras espesas que impiden la llegada de este o ambas cosas. Las ferrobacterias producen la precipitación de sales de hierro que forman una costra hermética que impide el paso del oxígeno, por lo que debajo de ella se generan las condiciones para que prosperen las BRS.

La coexistencia de estos microorganismos que requieren ambientes opuestos, se ha verificado en la conducción de agua de la perforación de la UNLaR. Un mismo desprendimiento demuestra esta presencia simultánea. La misma costra del lado externo es el resultado metabólico de las ferrobacterias, ocre y del otro lado es el resultado del metabolismo de las BRS, pegadas al metal y del color negro característico del sulfuro de hierro.

El SFe se produce por la acción de las BRS en condiciones de anaerobiosis y con Eh en el orden de -100Mv. El color ocre procede de los metabolitos de las bacterias del hierro en condiciones de aerobiosis a Eh entre 0 y 200Mv.

Que se haya producido este ataque BRS confirma la existencia del micro nicho anaeróbico que han creado las ferrobacterias. Del lado exterior se formó la costra hermética que impide la llegada del oxígeno, además las ferrobacterias lo metabolizan antes extrayéndolo del ambiente.

CONCLUSIONES

Se confirma sin lugar a dudas que la corrosión y las incrustaciones en las perforaciones de agua subterránea de La Rioja se deben al fenómeno CIM. Se detectaron los indicios, se confirmó por cultivos de laboratorio la presencia de las ferrobacterias y las BRS. La microscopía SEM ratificó la presencia de las ferrobacterias y la morfología particular de la biomineralización que estas producen.

REFERENCIAS

1. A. De Turrís, L. Ocando, F. Romero, M. Fernández, “¿Pueden los Microorganismos Impactar los Materiales de Construcción?, Una revisión”. DIALNET. 2013
2. V. Calbo “Corrosión Inducida por Microorganismos en perforaciones de agua subterránea de La Rioja”. UNCa. 2015.
3. G., Múyzer, A.J.M., Stams “The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria”. Nat. Rev. Microbiol. 2008.
4. M.A. Gariboglio, S.A. Smith. “Corrosión e incrustación de microbiológica en sistemas de captación y conducción agua. Aspectos teóricos y aplicados”, Consejo Federal de Inversiones CFI. Buenos Aires, 1993.
5. D.R. Cullimore, “Think Tank on Biofilms and Biofouling in Wells and Groundwater Systems”, Regina Water Research Institute, University of Regina, Ed. IPSCO 1986.
6. W.G. Characklis, “Fouling biofilm development: a process analysis”, Biotechnol. Bioeng, 1981.
7. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, “Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis”, 3rd ed., Springer, 2003.
8. D. Krekeler, P. Sigalevich, A. Teske, Y. Cohen, H. Cypionka, “A sulfate-reducing bacterium from the oxic layer of a microbial mat from Solar Lake (Sinai), *Desulfovibrio oxyclinae* sp”, Arch. Microbiol. 1997.
9. G. Zellner, A. Jargon, “Evidence for a tungsten-stimulated aldehyde dehydrogenase activity of *Desulfovibrio simplex* that oxidizes aliphatic and aromatic aldehydes with flavins as coenzymes”, Arch. Microbiol., 1997.

ESTUDIOS PRELIMINARES DE LA BIOLIXIVIACIÓN DE URANIO EN COLAS DE MINERAL DE UN YACIMIENTO ARGENTINO PRELIMINARY STUDIES OF URANIUM BIOLEACHING FROM MINERAL DUMPS OF ARGENTINE ORES

Camporotondi, D.E.¹, Arias, M.², Silva Paulo, P.¹, Pizarro, R.³, Chocrón, M.², Venturini, M.¹

¹ Biominería y Biotecnología Ambiental, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Presbítero González y Aragón 15, Buenos Aires, Argentina.

² Procesos Químicos e Ingeniería, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

³ Radiobiología, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

Contacto: camporotondi@cae.cnea.gov.ar

RESUMEN

La extracción de uranio para la producción de combustibles nucleares resulta de gran interés a nivel local desde la reactivación de la actividad nuclear en Argentina. Los métodos químicos convencionales, los cuales utilizan gran cantidad de ácido sulfúrico, permiten extraer la mayor parte del metal de interés, dejando un residuo o cola, con concentraciones que si bien no son elevadas, se tratan en principio de un descarte. Por otro lado, la biolixiviación nos brinda una herramienta adicional para optimizar el proceso, dado que se trata de una técnica de bajo costo y mantenimiento, contribuyendo a una explotación factible y rentable.

En el presente trabajo se utilizaron colas de mineral tratado a escala laboratorio proveniente de un yacimiento de Argentina. Este mineral se caracteriza por ser de baja ley, y presenta alrededor de 200 ppm de Uranio residual luego de su procesamiento por lixiviación química, así como también 10.000 ppm de Hierro y 100 ppm de Molibdeno. El mineral fue molido a un tamaño de partícula inferior a 0,150 mm, y fue utilizado al 10% de densidad de pulpa en medio de cultivo para los estudios de biolixiviación. Las bacterias utilizadas fueron recuperadas del mismo mineral en cuestión, y serán posteriormente identificadas. El potencial de óxido-reducción, así como también las concentraciones de U, Mo y Fe fueron determinadas a distintos tiempos, habiendo obtenido un porcentaje de recuperación del 60% en agitación a 30°C durante 100 días.

Palabras Clave: uranio, biohidrometalurgia, biolixiviación.

ABSTRACT

Uranium extraction for the production of nuclear fuels is of great interest in Argentina, since the reactivation of local nuclear activity. Conventional chemical methods demand large amounts of sulfuric acid, but allow extracting most of the metal of interest from the ore, leaving behind mineral dumps with low concentration of metal, which are treated as waste. On the other hand, microbial leaching is another technique that can be used as an additional step to optimize the whole process, because of its low costs and maintenance.

In this work, mineral dumps previously leached were used. This mineral from an argentine low-grade ore has around 200ppm of uranium, 100ppm of molybdenum and 10.000ppm of iron. Particle size was reduced to less than 0,150mm by milling the dumps, and it was used at 10% pulp density in culture media for bioleaching studies. Bacterial cells were recovered from the mineral, and will be identified on future works. Oxidation reduction potential, U, Mo

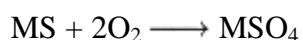
and Fe concentrations were determined at different times during. 60% of uranium was recovered from the dumps in 100 days at 30°C.

Keywords: uranium, biohydrometallurgy, bioleaching.

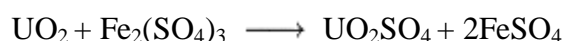
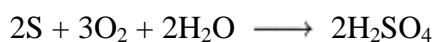
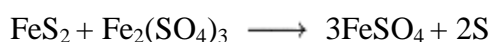
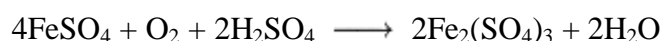
INTRODUCCIÓN

La interacción de los microorganismos con algunos minerales ha resultado de gran interés para su aplicación en la recuperación de metales valiosos, dada su naturaleza robusta, simple, ambientalmente segura y poco costosa en comparación con los métodos tradicionales. Teniendo en cuenta estas ventajas, en los últimos 30 años se han realizado numerosos estudios en materia de biominería, en muchos casos con aplicación exitosa a escala industrial. La biolixiviación ha sido usada en varios países dando como resultado una mejor eficiencia de extracción en minerales de baja ley, disminución en el costo de producción, y disminución del uso de grandes cantidades de ácido [1,2], como así también un proceso industrial más limpio. Existen plantas explotadas comercialmente a escala industrial de recuperación de oro y cobre por biolixiviación en Sudáfrica (Fairview), Brasil (Sao Bento), Australia (HarbourLights), Ghana (Sansu) y en Chile Chile (Lo Aguirre, Cerro Colorado, Quebrada Blanca, Ivan-Zar). Las mismas emplean el proceso BIOX®, en el cual se utilizan los microorganismos *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, entre otras. En la década del 80, se realizaron en Canadá trabajos de investigación y desarrollo en esta materia con buenos resultados que fueron interrumpidos finalmente por el hallazgo de nuevos yacimientos con alto contenido de uranio [3].

Para su aplicación en la minería del uranio y metales relacionados, se utilizan los mismos microorganismos que obtienen energía oxidando el hierro y el azufre presentes en los concentrados. Resulta principalmente de la acción de bacterias del género *Acidithiobacillus*, organismos quimiosintéticos y autotróficos con habilidad de oxidar minerales con producción de ácido sulfúrico y especies oxidantes, permitiendo la liberación de los valores metálicos contenidos en ellos. Para ello, se proponen dos mecanismos para el proceso de biolixiviación: el mecanismo directo y el indirecto, los cuales se creen ocurren en simultáneo [4,5]. En el mecanismo directo, los microorganismos oxidan metales sulfurados, obteniendo electrones directamente desde el mineral reducido. Las células deben estar adheridas a la superficie del mineral dado que se necesita un contacto directo. Este mecanismo está dado por la siguiente ecuación, donde M representa un metal bivalente:



Por otro lado, en el mecanismo indirecto, la oxidación del metal está mediada por iones férricos originados por los microorganismos ferrooxidantes, a partir del Fe^{2+} presente en el mineral. El Fe^{3+} puede oxidar metales sulfurados, reduciéndose nuevamente a su forma ferrosa, que puede ser reutilizado por las bacterias. Se cree que no es necesario contacto directo entre el mineral y los microorganismos para que ocurra este proceso. Las reacciones intervinientes en el proceso de biolixiviación de uranio por este mecanismo se describen con las siguientes ecuaciones:



Este mecanismo ha despertado creciente interés tanto para los investigadores que estudian problemas de naturaleza biológica, como así también por su aplicación en la recuperación industrial de minerales de baja ley, cuyo procesamiento empleando métodos metalúrgicos tradicionales no resulta rentable. Esta nueva metodología requiere baja inversión de capital, ya que las bacterias pueden ser aisladas a partir de aguas ácidas de minas, presenta bajo costo en las operaciones hidrometalúrgicas en comparación con los procesos convencionales y no genera contaminación ambiental durante el proceso.

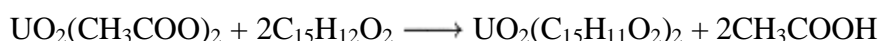
En particular, el proceso de biolixiviación de uranio consiste en la conversión del U(IV) insoluble, contenido en el precipitado (asociado o no a las bacterias), a dióxido de uranio (UO_2) soluble en su estado de oxidación VI, mediante una oxidación indirecta catalizada por bacterias. Para ello se implementan aislamientos provenientes de los sitios de interés, estrategias de estudio de la población microbiana por biología molecular y el estudio cinético de los parámetros biotecnológicos. De esta forma, se estudiará el crecimiento y la fisiología respiratoria de bacterias electro-activas [6].

PARTE EXPERIMENTAL

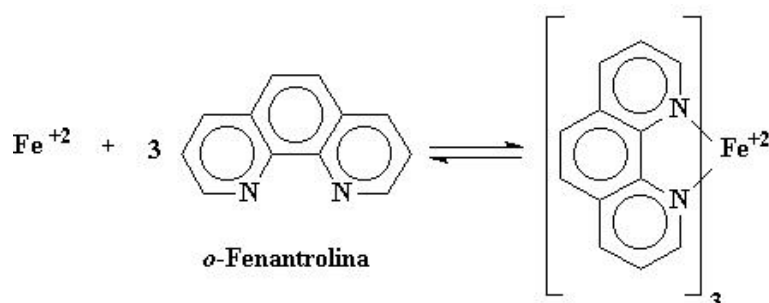
Se utilizó mineral lixiviado, perteneciente a un yacimiento argentino, con concentraciones de U de 180ppm y un tamaño de partícula menor a 0,149 mm.

Para los ensayos de biolixiviación se utilizó medio de cultivo 9K modificado con la siguiente composición: 3.0g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.1g KCl; 0.5g KH_2PO_4 ; 0.5g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.144g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 44.2g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10g S° , pH=2. Los cultivos se realizan en frascos Erlenmeyer, en agitación constante 150rpm a una temperatura de 30°C.

Para la cuantificación de uranio se realizó la extracción con una solución de tributilfosfato y tetracloruro de carbono 1:3, y la posterior reacción colorimétrica con dibenzoilmetano, generando un complejo coloreado con absorción a 405nm, de acuerdo a la reacción:



Para la cuantificación de hierro (II) se utilizó la reacción con o-fenantrolina, con obtención de un complejo coloreado anaranjado-rojizo que absorbe a 510nm de acuerdo a la siguiente reacción:



Para la cuantificación de hierro total, se debe garantizar que todo el hierro presente en la muestra se encuentra en forma de Fe^{2+} , para lo cual se añade antes de la formación del complejo, un agente reductor como es el clorhidrato de hidroxilamina, el cual reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+} según la reacción:



Las mediciones de pH se realizaron con tiras reactivas de medición de pH en el rango 0-3, y las determinaciones de potencial de óxido reducción se realizaron con un electrodo de platino de medición de ORP.

La cuantificación de molibdeno se realizó por un método desarrollado por la División Procesos Químicos e Ingeniería de la Gerencia Química del CAC, utilizando un equipo de ICP-OES. Asimismo, por este método se verificaron las mediciones de uranio y hierro total. Se tomaron micrografías SEM del mineral antes y luego del tratamiento, utilizando un equipo Phillips 515 con unidad de microanálisis EDAX, para lo cual se liofilizaron las muestras y luego se utilizó un metalizado de plata.

RESULTADOS Y CONCLUSIÓN

El mineral utilizado proviene de un yacimiento argentino, y se caracteriza por ser de baja ley (concentraciones de uranio variables entre 1500-3000ppm, dependiendo del sector) y por la presencia de altas concentraciones de carbonatos, las cuales deben eliminarse previamente antes de comenzar la biolixiviación debido a la formación de yeso en medio ácido. El mismo, fue previamente lixiviado por métodos de ataque químico, y se ha trabajado con las colas de mineral, las cuales presentan alrededor de 180 ppm de Uranio residual luego de su lixiviado químico, así como también 10.000 ppm de Hierro y 100 ppm de Molibdeno. El mineral fue molido a un tamaño de partícula inferior a 0,150 mm, y utilizado al 10% de pulpa en medio de cultivo 9K modificado para los estudios de biolixiviación. Las bacterias utilizadas fueron recuperadas del mismo mineral en cuestión utilizando este medio de enriquecimiento (es decir, no hubo inóculo previo), y serán posteriormente identificadas. El potencial de óxido-reducción, así como también las concentraciones de U, Mo y Fe fueron determinadas a distintos tiempos. Los ensayos que se describen a continuación se llevaron a cabo a 30°C en agitación constante de 150RPM.

En las figuras 1 y 2 se observan las curvas de lixiviación de Uranio y Molibdeno, habiendo obtenido hasta el momento 63% y 6% respectivamente de la concentración en el mineral. En las figuras 3 y 4 se representan las concentraciones de hierro en sus estados de oxidación (II), y total (II + III), pudiendo destacar que la concentración de hierro total sigue la tendencia de la variación en el estado reducido, sin embargo su disminución es menor que en este último caso. Esto se explica si se piensa que proviene de la disolución del propio mineral. Sin embargo, dado que la concentración del hierro férrico se mantiene inicialmente constante y luego disminuye, y teniendo en cuenta que el potencial de óxido reducción se mantuvo constante en el tiempo, se sospecha que en presencia de *At. ferrooxidans*, las mismas tendrían inhibida su capacidad de oxidación del hierro (es decir, no hay biolixiviación por mecanismo directo), o bien, nos encontraríamos en presencia tanto de *At. ferrooxidans* como de *At. thiooxidans*, ambos con la capacidad de biolixiviar el metal de interés mediante el mecanismo indirecto (oxidación de azufre fundamental a sulfato). De esta forma, tanto el uranio como el molibdeno son liberados del mineral indirectamente, cuando las bacterias utilizan la pirita como fuente de energía, alterando la matriz sólida y quedando el uranio insoluble disponible para reaccionar con el hierro (III), y pasar a su estado de oxidación soluble.

En la Fig. 5 se observa la matriz del mineral antes y luego de la biolixiviación. A la izquierda, se puede ver la estructura cristalina típica, sin alteraciones, mientras que a la derecha, luego de 100 días de tratamiento, se aprecia cómo esta estructura ya no está conservada y además la presencia de biofilms sobre la superficie del mismo (regiones más claras en la imagen), formados por las mismas bacterias. El porcentaje de carbono calculado por EDS resulta mayor para este segundo caso que para el primero. La caracterización de estas especies queda pendiente para próximos ensayos.

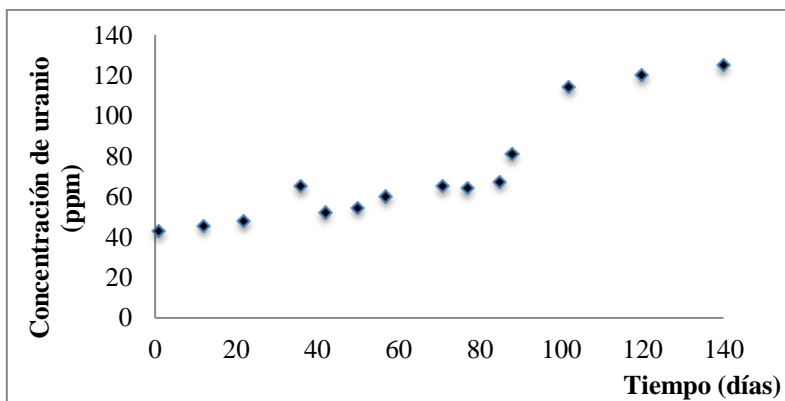


Figura 1. Concentración de uranio en función del tiempo.

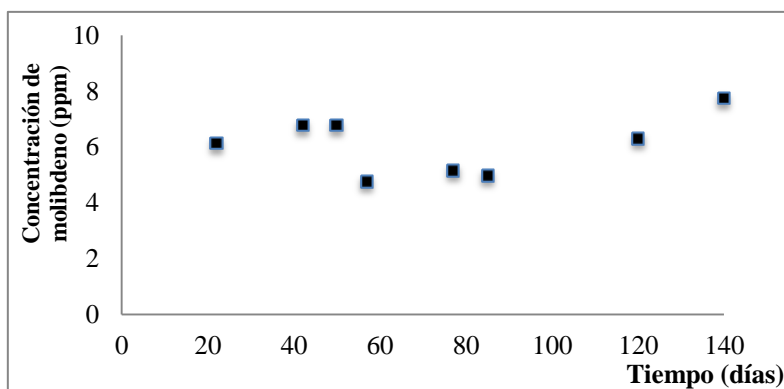


Figura 2. Concentración de molibdeno en función del tiempo.

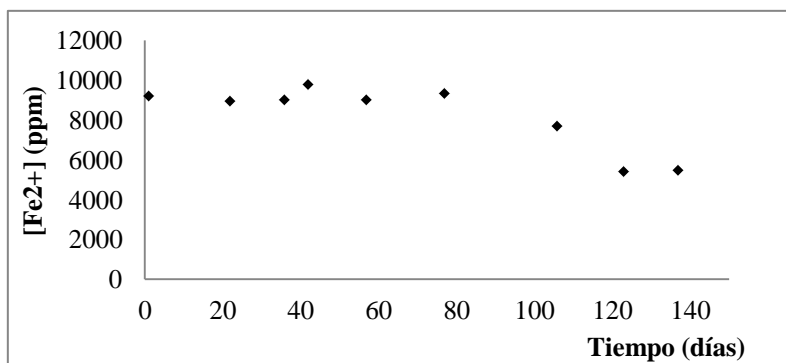


Figura 3. Concentración de hierro (II) en función del tiempo.

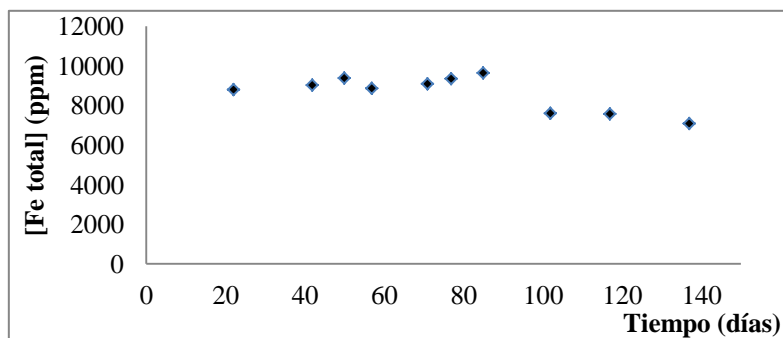


Figura 4. Concentración de hierro total en función del tiempo.

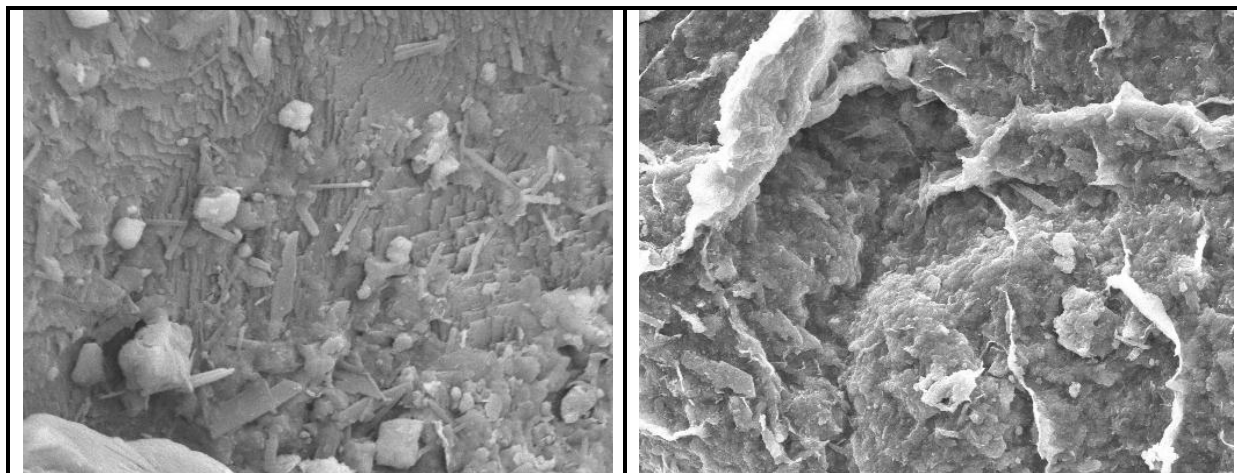


Figura 5. Micrografías SEM. A la izquierda, mineral previo al tratamiento, magnificación 5500x. A la derecha, mineral luego del biolixiviado, magnificación 1200x.

DISCUSIÓN

La extracción de uranio para la producción de combustibles nucleares resulta de gran interés a nivel local desde la reactivación de la actividad nuclear en Argentina. Los métodos químicos convencionales, los cuales utilizan gran cantidad de ácido sulfúrico, permiten extraer la mayor parte del metal de interés, dejando un residuo o cola, con concentraciones que si bien no son elevadas, se tratan en principio de un descarte. Por otro lado, la biolixiviación nos brinda una herramienta adicional para optimizar el proceso, dado que se trata de una técnica de bajo costo y mantenimiento, contribuyendo a una explotación factible y rentable. Dado todo esto y los resultados preliminares obtenidos hasta el momento, destacamos la importancia de continuar con los estudios sobre la temática debido al gran potencial de la técnica y la importancia dentro de la actividad nuclear en la Argentina y su posible independencia energética.

REFERENCIAS

1. D. Rawlings, D. Johnson. "Biomining". Springer. 2002.
2. A. Ballester. "Fundamentos y perspectivas de las tecnologías biomineras". Ediciones Universitarias del Valparaíso. 2005.
3. Silver M. "Distribution of iron-oxidizing bacteria in the nordic uranium tailings deposit, elliot lake, ontario, Canada". Appl Environ Microbiol. 53(4):846-52. 1987.
4. A. Schippers, W. Sand. "Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur". Applied and Environmental Microbiology. 65(1):319-321. 1999.
5. H. Tributsch. "Direct versus indirect bioleaching". Hydrometallurgy. 59, 2-3, 177-185. 2001.
6. P. Abhilash. "Microbially assisted leaching of uranium - A review". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 34 (2), 81-113. 2013.

EVOLUCIÓN DE CONSORCIOS MICROBIANOS ACIDÓFILOS NATIVOS DE LA MINA TOQUEPALA, TACNA-PERÚ

EVOLUTION OF GROWTH IN MICROBIAL CONSORTIUM NATIVES IN THE MINE OF TOQUEPALA FROM TACNA-PERÚ

Daladier Castillo, Claudia Clavijo, Virginia Chipana, Jhon Centeno, Paola Eyzaguirre, Sandra Delgado, Luisa De la Vega

Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Ciudad Universitaria Av. Miraflores s/n.
Apartado Postal 316, Tacna-Perú.
Correo electrónico: daladiercastillo@hotmail.com

RESUMEN

Se evaluó el crecimiento de ocho consorcios microbianos en muestras procedentes de la mina de Toquepala, ubicada a 3200 m. s. n. m. en Tacna, Perú. Las muestras fueron: M1, M2, M5 y M6 (muestras sólidas de mineral lixiviable); PLS3, PLS4 e ILS8 (muestras líquidas de solución de lixiviación) y BF7 (muestra de biofilm). Las muestras se enriquecieron, para luego realizar cuatro reactivaciones en medio líquido 9K en biorreactores, en temperatura de 26 °C por 14 días, realizándose conteos microbianos directos, la muestra BF-7 fue la más activa en su ambiente natural, observándose una velocidad específica de crecimiento (μ) de 0,0122 cel h⁻¹ (primera reactivación). Los consorcios provenientes de muestras sólidas y biofilm mostraron una adaptación más rápida a las condiciones de laboratorio, esto indica una actividad microbiana en las muestras con el mineral sólido a diferencia de las muestras líquidas provenientes de PLS e ILS, con una concentración microbiana inactiva en sus inicios.

Palabras clave: Consorcio microbiano, biolixiviación y velocidad específica de crecimiento microbiano (μ).

ABSTRACT

Eight microbial growth consortia in samples from the Toquepala mine, located at 3200 m s. n. m. in Tacna, Peru were evaluated. The samples were: M1, M2, M5 and M6 (solid samples of leachable mineral); PLS3, PLS4 and ILS8 (liquid samples leach solution) and BF7 (sample biofilm). The samples were enriched and then perform four reactivations in liquid medium 9K in bioreactors, in temperature of 26 °C for 14 days, performing direct microbial counts, the BF-7 was the most active in their natural environment, observing a specific speed growth (μ) of cel 0.0122 h⁻¹ (first reactivation). Consortia from solid samples and biofilm showed a more rapid adaptation to laboratory conditions, this indicates a microbial activity in the samples with the solid mineral unlike of liquid samples from PLS and ILS, with an inactive microbial concentration in its initiation.

Keywords: Microbial consortium, bioleaching and specific microbial growth rate (μ).

INTRODUCCIÓN

La producción mundial de cobre en el año 2012 fue de 17,1 millones TM, de los cuales la biolixiviación representó un 8,8% de esta producción, lo que significó 1522,034 TM/Cu; se estima que el Perú podría alcanzar una producción de 400.000 t/año de cobre por biolixiviación para el año 2017[1]. En el año 2012 el Perú produjo por lixiviación bacteriana

86,034 t de cobre, valor que representó el 6.6% de la producción total, esto significó una disminución de 1.9% en comparación con el año 2010[2].

Toquepala es un campamento minero de la empresa Southern Perú Cooper, dedicada a la extracción de cobre por más de 50 años, ubicada en el distrito de Ilabaya provincia Jorge Basadre de la Región Tacna, a una altitud de 3200 m. s. n. m., la extracción de cobre se realiza a tajo abierto, siendo el mineral que predomina la calcopirita (CuFeS_2), y se encuentra muchas veces asociada a la pirita (FeS_2), metales preciosos como oro y plata, principalmente.

Se ha demostrado que en la naturaleza se encuentran microorganismos en consorcios que participan dinámicamente durante el proceso de lixiviación [3], y entre los cuales se encuentran microorganismos heterótrofos acidófilos que catalizan las oxidaciones de hierro y compuestos de azufre reducido, ya sea como mixotróficos o heterótrofos obligados [4].

En los procesos de biolixiviación es importante evaluar la cinética del crecimiento microbiano el cual se define como un incremento en el número de células en una población, que a su vez se puede medir como el incremento en la masa microbiana. La velocidad de crecimiento es el cambio en el número de células o masa celular por unidad de tiempo [5].

En los procesos biohidrometalúrgicos la adaptación a iones metálicos en medios de cultivo selectivos es el método más empleado, ya que permite una mejor actividad de las cepas [6].

Los microorganismos que participan en procesos de biolixiviación son mesófilos y termófilos, se ha reportado que en temperatura de 50 °C, se desarrollan mejor y logran poblaciones de hasta 10 veces más que temperaturas mesófilas [7].

Las soluciones de ILS, son más nutritivas en minerales que las soluciones de PLS, debido a que el ILS es la solución intermedia que se utiliza para regar el aglomerado de mineral fresco, la concentración de Fe es de 15 g L⁻¹, y de SO₄ es de aproximadamente 200 g L⁻¹. La carga microbiana se mantiene a bajas concentraciones en el rango 1-30 x 10⁴ células ml⁻¹ [8].

En el PLS de flujo libre el crecimiento microbiano es pobre, debido a que las bacterias se adhieren a la parte intersticial entre el flujo y el mineral [9].

Por tanto. El objetivo de este trabajo fue evaluar las cinéticas de crecimiento de consorcios microbianos acidófilos provenientes de la mina Toquepala en Tacna-Perú, a fin de aislar consorcios para ser aplicados en los procesos de biolixiviación del mineral calcopirita.

PARTE EXPERIMENTAL

La toma de muestras sólidas M1, M2, M5, M6 y BF7 (muestra de biofilm) se llevaron a cabo sobre pilas del depósito lixiviado de la Zona LESDE (Planta de Lixiviación, Extracción por Solvente y Electrodeposición) provenientes de la Mina de Toquepala, buscando lugares con mineral activo y evidente presencia de calcopirita y actividad microbiana biolixivante. Las muestras líquidas PLS3, PLS4 fueron muestras de pozas de sedimentación de la zona LESDE (Fig. 1) e ILS8 fue tomada de zona de bombeo de Refino. Las temperaturas de las muestras M1, PLS3, M5 y M6 tuvieron temperaturas de 35 °C, 34 °C, 43,6 °C y 45 °C, respectivamente y las muestras M2, PLS4, BF7 e ILS8 reportaron temperaturas más bajas 21 °C, 20 °C, 26 °C y 20 °C, respectivamente tomadas con una cámara termográfica modelo Flir Systems AB.



Figura 1. Pilas del depósito lixiviado de la Zona LESDE-Toquepala Tacna.

Las muestras se procesaron en el medio líquido 9K [10], ajustado a un pH de 1,8, realizándose un pre-enriquecimiento con mineral sólido, posteriormente se hicieron cuatro reactivaciones sucesivas en dicho medio a una temperatura de 26 °C y una aireación de 1vvm. Se evaluó la concentración microbiana producida en conteo en una cámara de Petroff-Hausser y la velocidad de crecimiento de cada muestra por cada reactivación. Los recuentos se evaluaron en cel ml⁻¹, convirtiéndose a escala logarítmica Neperiana para determinar la velocidad específica de crecimiento (μ) que equivale a la pendiente de la recta, los datos fueron procesados con el programa Excel-Office 2010. Se realizó la biooxidación de Fe⁺² a Fe⁺³ utilizando el método espectrofotométrico de la fenantrolina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se observó que los consorcios microbianos provenientes de muestras de mineral sólido y biofilm lograron una concentración microbiana superior a 7 unidades logarítmicas de cel ml⁻¹ desde la primera reactivación, sin embargo las muestras provenientes de PLS e ILS no tuvieron un crecimiento detectable mediante recuento directo. Estudios reportaron que los biofilms están compuestos de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, principalmente, estos microorganismos se adhieren al mineral, siendo *A. thiooxidans* quien se adhiere más fácilmente al mineral [11].

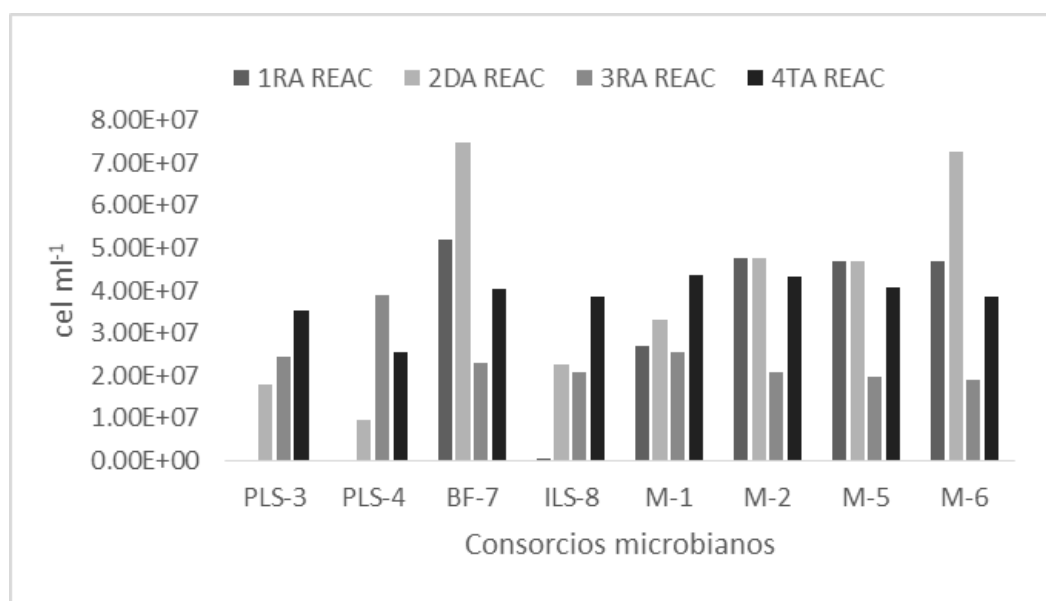


Figura 2. Comparación del crecimiento microbiano durante cuatro reactivaciones.

En la Figura 3 la muestra BF-7 mantuvo una velocidad de crecimiento más constante durante las cuatro reactivaciones y la muestra M-6 tendió a mantenerse activa hasta la última activación; las muestras líquidas incrementaron su velocidad específica de crecimiento recién a la tercera reactivación, con tendencia a disminuir en la cuarta reactivación; las muestras de PLS presentaron velocidades muy bajas durante la primera reactivación, es decir eran los consorcios menos activos. La flora microbiana en mineral sólido, está compuesta por bacterias que se encuentran adheridas al mineral y podrían estar desarrollando un tipo de biolixiviación directa, los consorcios de PLS e ILS son bacterias que se hallan en el líquido lixiviado.

El desarrollo de los microorganismos en cada muestra dependerá de la composición del mineral y las condiciones fisicoquímicas y distribución de procariontes acidófilos.

En los consorcios microbianos evaluados se han aislado cepas con características típicas de *Acidithiobacillus* sp. en medio Hierro TSB formulado por Jhonson, así como se reporta en trabajos que han obtenido cepas de *Acidithiobacillus caldus* y *Leptospirillum* sp. las cuales son bacterias oxidantes del hierro y el azufre, encontrándose *Sulfobacillus* sp en menor porcentaje a temperaturas de 45 °C [11]. Las velocidades obtenidas de los consorcios oscilaron de 0 a 0,0198 h⁻¹, los consorcios más activos son los provenientes de muestras sólidas y biofilms comparados con las muestras provenientes de PLS e ILS. Otros estudios indican la velocidad de crecimiento de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 14882) en una muestra de PLS en 0,72 h⁻¹, en fase intersticial 0,04 h⁻¹ y en adherencia 0,03 h⁻¹[12]. Estudios han reportado la cinética de crecimiento de *Acidithiobacillus* sp. en concentraciones de 0,5 y 1,0 g L⁻¹ de sulfuro de sodio, la μ para ambas concentraciones ensayadas fue 0,021 y 0,026 h⁻¹, respectivamente, en menos de 150 h [13]. Trabajos posteriores obtuvieron cepas aisladas de minas de la Región de Tacna, calculándose una μ de 0,084 h⁻¹ para la cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* MV-UNJBG 1 en medio de cultivo 9K líquido [14], este dato fue mayor a los encontrados en esta investigación, donde se utilizó el mismo medio, pero con consorcios microbianos.

Los reportes de estos investigadores mostraron una gran variación entre diferentes cepas de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, siendo la cepa comercial la que presentó la mayor actividad, a diferencia de cepas aisladas que no han sido seleccionadas con una mayor rigurosidad en su estudio; esto indica que en la naturaleza se encuentran microorganismos actuando a velocidades menores. En comparación, los consorcios microbianos evaluados demostraron una dinámica poblacional de organismos capaces de desarrollarse y adaptarse al medio 9K.

Se realizó la biooxidación de Fe⁺² a Fe⁺³ de los consorcios más activos, por un periodo de 15 días, siendo el consorcio ILS 8 el que obtuvo el mayor porcentaje, reportando un 97% de biooxidación y una velocidad de 0.151 h⁻¹.

El trabajo realizado da información sobre el comportamiento del crecimiento microbiano en consorcios no aislados y reactivados directamente del mineral lixiviable, ILS, PLS y biofilms. Los consorcios provenientes de temperaturas más elevadas que la temperatura ambiental, no tuvieron diferencias en su comportamiento con las muestras que provenían de zonas con temperaturas ambientales, esto puede deberse a que la incubación se realizó a temperatura de 26 °C para todas las muestras.

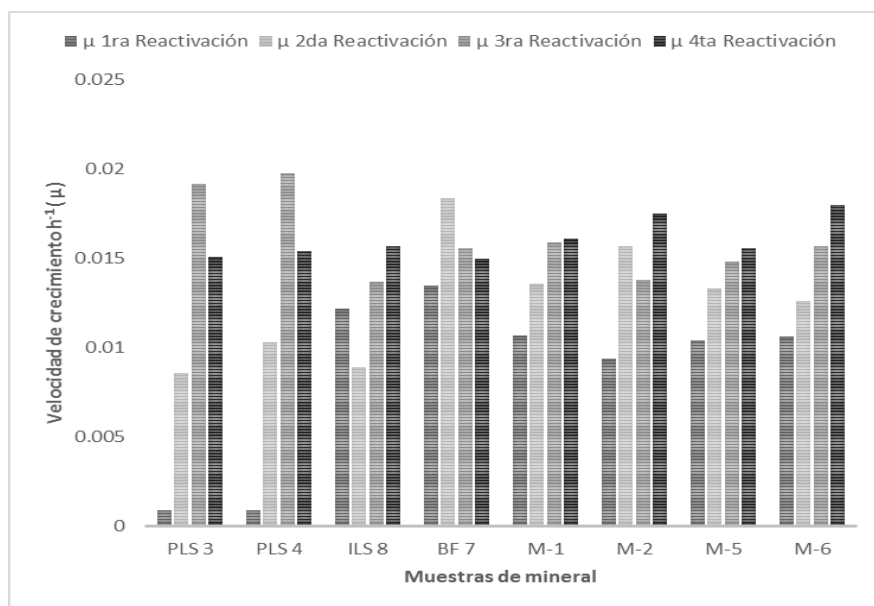


Figura 3. Comparación de la velocidad específica de crecimiento microbiano (μ) durante cuatro reactivaciones.

CONCLUSIONES

Los consorcios provenientes de muestras sólidas y biofilm mostraron una adaptación más rápida a las condiciones de laboratorio, esto indica una actividad microbiana en las muestras con el mineral sólido a diferencia de las muestras líquidas provenientes de PLS e ILS, con una concentración microbiana inactiva en sus inicios. Los consorcios tienen bacterias con características a *At. ferroxidans*, sin embargo no se descarta la presencia de otros microorganismos no cultivables, se determinó la capacidad de biooxidación de los consorcios aislados.

AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto de Investigación “Aislamiento y Aplicación de Microorganismos Biolixiviantes para la Recuperación de Minerales Provenientes de la Actividad Minera de la Región Tacna” N° 10605-2013-UN/JBG de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Tacna-Perú y a la Empresa Minera de SPCC por su apoyo en la toma de muestra.

REFERENCIAS

1. R. Cortés. “Biolixiviación en Perú y Chile”. Boletín Jueves Minero, 1. 2014. Informativo Semanal del IIMP Instituto de Ingenieros de Minas del Perú. N° 216. Recuperado de: http://www.iimp.org.pe/boletinjm/boletin_06032014.pdf.
2. R. Cortés. “Revisión de experiencias en biolixiviación en Perú y Chile”, 1-21. 2014. Recuperado de: http://www.iimp.org.pe/pptjm/060314_revisión.pdf.
3. C. Kennedy y L. V. Gewin. “Soil microbial diversity: present and future considerations”. Soil Science. Soil Issues. 162, 9, 607-617. 1997.
4. B. Johnson y S. Mc Ginnes. “Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria”. Appl. Environ. Microbiol. 57, 207-211. 1991.
5. M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker. “Brock biología de los microorganismos”. Editorial Prentice Hall. 2000.

6. D. F. Haghshena, A. E. Keshavarz, T. Amouei, B. Bonakdarpour, B. Nasernejad. "Adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to high grade sphalerite concentrate". *Minerals Engineering*. 22, 1299-1306. 2009.
7. R. E. Rivera, P. Y. Camejo, F. J. Moya, J. L. López-Méndez, M. Munguía-Bravo. "Estudio de biolixiviación de un mineral de sulfuros de cobre de baja ley con bacterias tío- y ferro-oxidantes en condiciones termófilas". *Revista de la Facultad de Ingeniería*. 26, 65-73. 2011.
8. H. R. Watling, D. M. Collinson, J. Lia, L. A. Mutch, F. A. Perrot, S. M. Rea, F. Reith, E. L. J. Watkin. "Bioleaching of a low-grade copper ore, linking leach chemistry and microbiology" *Minerals Engineering*, 56, 35–44. 2014.
9. E. Govender, G. Christopher, G. Bryan, S. Harrison. "Quantification of growth and colonisation of low grade sulphidic ores by acidophilic chemoautotrophs using a novel experimental system". *Biohydrometallurgy Minerals Engineering*. 48, 108–115. 2013.
10. T. Kim, C. Kim, Y. Chang, H. Ryuan, K. Cho. "Development of a optimal medium for continuous ferrous iron oxidation by immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* cells". *Biotechnol. Prog.* 18, 752-759. 2002..
11. N. Okibe, M. Gericke, K. Hallberg, "Enumeration and characterization of acidophilic microorganisms isolated from a pilot plant stirred-tank bioleaching acidophilic". *Operation Appl. Environ. Microbiol.* 69(4), 1936-1944. 2003.
12. E. Govender, C. G. Bryan, S. T. L. Harrison. "Effect of physico-chemical and operating conditions on the growth and activity of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in a simulated heap bioleaching environment". *Minerals Engineering*. 1-12. 2015.
13. M. Cancino. (2003). "Estudio del crecimiento y respiración de *Thiobacillus* sp". (Tesis de Postgrado, Universidad Autónoma Metropolitana). Recuperado de: http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/ver_texto.php?recno=10546&documento=UAMI10546.PDF.
14. A. Saavedra. (2009). "Solubilización del zinc a partir de mineral esfalerita del Yacimiento minero "María Grimanesa" por lixiviación microbiana con cepas nativas". (Tesis inédita de pregrado). Universidad Jorge Basadre Grohmann, Tacna, Perú.

BIOLIXIVIACIÓN DE UN MINERAL SULFURADO DE ALTAR (ARGENTINA)

BIOLEACHING OF A SULFIDE ORE FROM ALTAR (ARGENTINA)

Patricia Chiacchiarini^{1,2}, Costanza Nolasco¹, Ailen Ferrando¹, Lucia Surin¹ y Alejandra Giaveno^{1,2}

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén, Argentina.

² PROBIEN (CONICET-UNCo), Fac. de Ingeniería, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén, Argentina. Contacto: patchia2004@yahoo.com.ar

RESUMEN

La creciente demanda de metales debida a la industrialización de nuevos países promueve el desarrollo de tecnologías de extracción no convencionales eficientes tales como la biolixiviación. En este proceso, los microorganismos catalizan la disolución de metales, logrando alta selectividad y eficiencia en comparación con los procesos convencionales. En este trabajo se llevó a cabo la biolixiviación de un mineral sulfurado del distrito minero Altar, San Juan, Argentina, conteniendo pirita (FeS_2) y enargita (Cu_3AsS_4) como componentes mayoritarios a fin de evaluar su eficiencia. Se conformaron tres consorcios microbianos estables de microorganismos acidofílicos autótrofos y heterótrofos identificados por sus características fisiológicas y moleculares. Las experiencias se realizaron por duplicado a 30°C, 42°C y 70°C en frascos agitados a 150 rpm, con 2% p/v de densidad de pulpa #200. Se utilizaron medios de cultivo definidos sin hierro a pH inicial 1,6, 2,0 y 3,0. Además, se prepararon controles estériles para cada temperatura. Las extracciones de Cu fueron mayores en los frascos inoculados que en los estériles bajo las mismas condiciones, indicando la efectividad de la acción microbiana. Los bajos valores de extracción de metales alcanzados se atribuyen al carácter refractario de la formación principal de este distrito minero.

Palabras Clave: biohidrometalurgia, cobre, zinc, enargita, microorganismos acidofílicos.

ABSTRACT

The growing demand for metals due to the industrialization of new countries promotes the development of efficient unconventional extraction technologies such as bioleaching. In this process, the microorganisms catalyze the dissolution of metals, achieving high selectivity and efficiency compared to conventional processes. In this work, bioleaching on a sulphide ore from Altar mining district, San Juan, Argentina, containing pyrite (FeS_2) and enargite (Cu_3AsS_4) as majority components was carried out to assess its efficiency. Three stable microbial consortia of autotrophic and heterotrophic acidophilic microorganisms, identified by their physiological and molecular characteristics, were conformed. The experiments were carried out in duplicate at 30°C, 42°C and 70°C in shake flasks at 150 rpm, with 2% w/v of pulp density # 200. Media defined cultures without iron at initial pH 1.6, 2.0 and 3.0 were used. In addition, sterile controls were prepared for each temperature. Cu extractions in inoculated flasks were higher than in sterile flasks under the same conditions, indicating the effectiveness of microbial action. Low values achieved in metals extraction are attributed to the refractory nature of the main formation of this mining district.

Keywords: biohydrometallurgy, copper, zinc, enargite, acidophilic microorganisms.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda mundial de metales debido a la industrialización y la aparición de nuevas tecnologías da lugar al estudio y desarrollo de tecnologías de extracción no convencionales. La búsqueda se centra en los procesos rentables, eficientes y amigables con el ambiente, en los que la biolixiviación ha demostrado ser una alternativa viable. Los microorganismos catalizan la disolución de metales, alcanzando una alta selectividad y eficiencia relacionada con los procesos hidrometalúrgicos tradicionales [1]. De hecho, la biolixiviación se ha convertido en una tecnología de vanguardia para la extracción de oro, cobre, cobalto, níquel, zinc y uranio a partir de minerales en el siglo XXI. Hoy en día la producción de cobre a partir de minerales de baja ley es la aplicación industrial más importante y una parte significativa de la producción mundial de cobre ya se origina a partir de la biolixiviación en pilas [2].

En este estudio, se describen los ensayos preliminares de biolixiviación de un mineral polimetálico de Altar (San Juan, Argentina) a fin de comprobar la capacidad de tres consorcios microbianos nativos para mejorar la extracción de metales. Los consorcios se prepararon con cultivos mixtos de un microorganismo hierro y un azufre-oxidante, y un heterótrofo [3] a 30°C, 42°C y 70°C.

MATERIALES Y MÉTODOS

Mineral

El distrito minero Altar, situado en el departamento Calingasta (31° 29' S, 70° 28' W), Provincia de San Juan, Argentina, es el depósito de cobre y oro más importante de Sudamérica (995 Mt, 0,35% Cu, 0,083 g/t Au). Geológicamente el yacimiento es de tipo pórfido cuprífero de la edad del mioceno y fue ampliamente descrito por Maydagán et al. (2016) [4]. La empresa canadiense Stillwater Mining Company adquirió en 2011 la concesión del paquete accionario de Peregrine Metal Ltd. En este trabajo, se utilizó la muestra Altar 102 gentilmente cedida por la Dra. Laura Maydagán. La muestra Altar 102 proviene de afloramientos silíceos con alta sulfuración epitermal, coordenadas Gauss Kruger (campo inchauspe, faja 2): Easting: 2360700, Northing: 6516293, Altitude: 4042; se presenta como venilla epitermal, compuesta por cuarzo, enargita, baritina y escorodita, en la que se incrustan cristales prismáticos de grano grueso de enargita. Los halos de las venillas son de cuarzo y alunita alterada. La muestra fue molida pasante malla Tyler 200 (74µm) y presentó la siguiente composición química en ppm: Fe 16347,5, Zn 16743,5, Cu 115901,6 y As 44680, determinada por espectrofotometría de absorción atómica. Los componentes mineralógicos sulfurados mayoritarios, pirita (FeS₂) y enargita (Cu₃AsS₄), fueron determinados por microscopía óptica en cortes delgados pulidos.

Conorcios microbianos

Para este estudio, se seleccionaron cepas microbianas autótrofas y heterótrofas aisladas del sistema geotermal del Volcán Copahue, del yacimiento La Silvita y de la mina Buena Vista (Neuquén). Las cepas caracterizadas incluyeron las especies bacterianas *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum ferriphillum*, *Alicyclobacillus sendaiensis* y la arquea *Acidianus copahuensis*. Se conformaron tres consorcios microbianos lógicamente diseñados utilizando la propuesta denominada “bottom up” [3, 5]. En todos los casos se mezclaron cepas con capacidades oxidante del hierro y oxidante del azufre más un heterótrofo. Cada consorcio fue cultivado en medios específicos a las temperaturas óptimas de crecimiento 30, 42 y 70°C; estas mismas temperaturas fueron utilizadas en la biolixiviación posterior.

Procedimiento experimental para los ensayos de biolixiviación

Los experimentos fueron llevados a cabo por duplicado al 2 % (p/v) de densidad de pulpa en frascos de 250 mL con un volumen final de 100 mL de medio de cultivo en distintas condiciones de pH inicial y temperaturas. Se utilizó como inóculo una suspensión celular de 1×10^9 cel.mL⁻¹. A 30 y 42°C se utilizó el medio 9K modificado sin hierro ($0,1 \text{ g.L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$) [6], y a 70°C se utilizó el medio de cultivo M88 con y sin S⁰, recomendado por la colección alemana de cultivo DSMZ [7] (sistemas 7 y 8). En los sistemas controles estériles (CE) se reemplazó el inóculo con solución de timol en metanol al 2% (p/v). Los frascos fueron incubados a 150 rpm. La evaporación de agua fue compensada por el agregado de agua destilada estéril. La Tabla 1 presenta un esquema de las condiciones utilizadas en los sistemas ensayados en este trabajo. Se determinó periódicamente el pH, el potencial redox Eh con un electrodo de Pt versus electrodo de referencia de Ag/AgCl, la concentración celular en suspensión por conteo en microscopio de contraste de fase utilizando la cámara de recuento de Petroff-Haüsser, y la concentración de Cu y Fe total por espectrofotometría de absorción atómica, As con un kit MERCK, y Fe II por titulación con solución estándar de permanganato de potasio.

Tabla 1. Sistemas empleados en los ensayos de biolixiviación de Altar

sistema	pH inicial	T (°C)	sistema	pH inicial	T (°C)	sistema	pH inicial	T (°C)
1	2,0	30°C	4	2,0	42°C	7	3,0	70°C
2	1,6		5	1,6		8	3,0	
3 CE	1,6		6 CE	1,6		9 CE	3,0	

RESULTADOS Y DISCUSION

En los ensayos de biolixiviación a 30°C se observó un aumento progresivo de la concentración celular donde el sistema a pH 2 alcanzó concentraciones superiores a los de pH 1,6, llegando a valores de $2,6 \cdot 10^8$ cel.mL⁻¹ (datos no presentados). En la Figura 1 se presenta la evolución del pH y del Eh hasta los 40 días de ensayo. El pH disminuyó hasta valores de 1,35 y 1,14 para los sistemas de pH inicial 2 y 1,6, respectivamente,

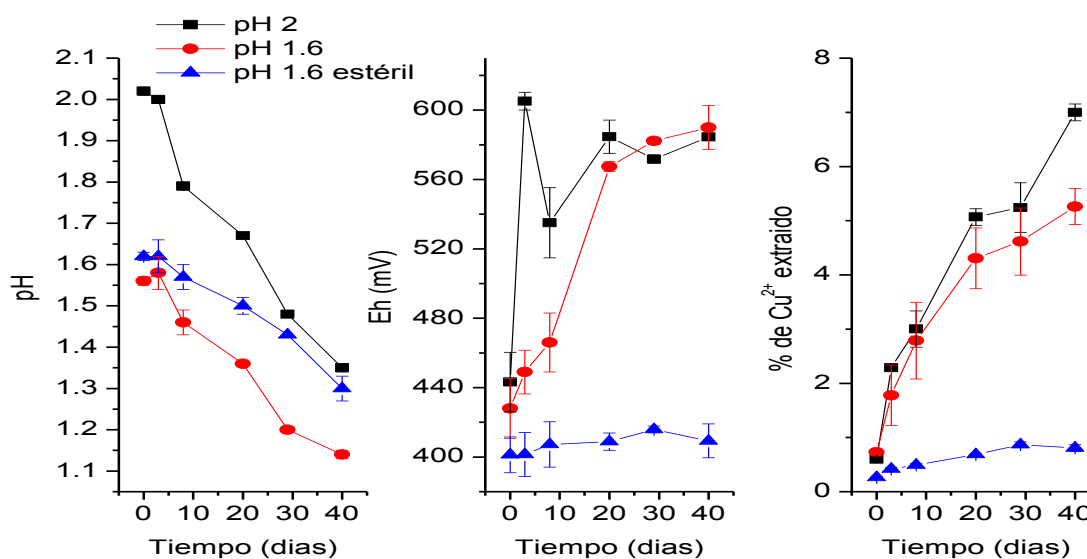


Figura 1. Biolixiviación de Altar a 30°C

El Eh presentó un aumento inicial acentuado para el cultivo a pH 2 y paulatino para el cultivo de pH 1,6, alcanzando valores finales de 584,2 y 598,0 mV, respectivamente. La evolución del Eh es concordante con la disminución drástica a pH 2 de la concentración de FeII los primeros días del ensayo (datos no presentados). El control estéril se mantuvo todo el tiempo en valores de potencial cercanos a los 400mV. Se observó que el % de Cu extraído en frascos inoculados fue de 7,0% y 5,9% para el pH 2 y 1,6 respectivamente. En el sistema control estéril, solamente un 0,8% de Cu fue solubilizado, indicando que los sistemas inoculados fueron más eficientes que el sistema abiótico.

A 42°C se observó un comportamiento similar al correspondiente a 30°C, aunque se alcanzaron mayores valores de % de Cu extraído. En frascos inoculados fue de 18,6% y 15,4% para el pH 2 y 1,6 respectivamente. En el sistema control estéril, solamente un 1,5% de Cu fue solubilizado (Figura 2).

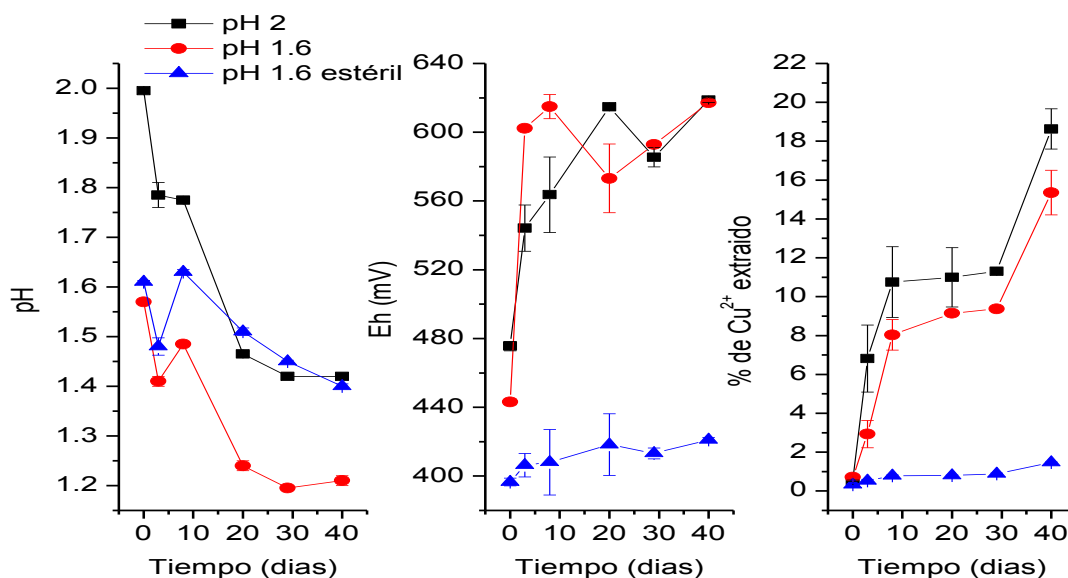


Figura 2. Biolixiviación de Altar a 42°C

La evolución del pH y el Eh en los ensayos de biolixiviación a 70°C tuvo un comportamiento similar a las restantes temperaturas testeadas. A esta temperatura se observó un sostenido desarrollo del consorcio microbiano con preponderancia de los microorganismos autótrofos alcanzando poblaciones del orden de $6,4 \cdot 10^7$ cel.mL⁻¹. La extracción de cobre al final del ensayo fue de 25 y 34,5% para los medios de cultivo M88 y M88+S, respectivamente (Figura 3).

Para el As se determinó solamente su concentración al final del ensayo (Figura 4). A todas las temperaturas ensayadas, la solubilización de arsénico fue concordante con los % de extracción de cobre obtenidos. Se observó que los porcentajes de Cu y As más altos alcanzados fueron los correspondientes a los sistemas inoculados a 70°C con cultivos mixtos termófilos. Los bajos valores alcanzados en los % de As solubilizado (9% a 30°C, 22,4% a 42°C y 28,0% a 70°C) indican la poca habilidad de los microorganismos para atacar la enargita.

La enargita es un sulfuro mineral no demasiado común que generalmente viene acompañado de otros sulfuros asociados con minerales refractarios de oro. Este hecho destaca la importancia de lograr mayores porcentajes de disolución de enargita para favorecer la liberación del oro ocluido mejorando la explotación económica de estos depósitos [8].

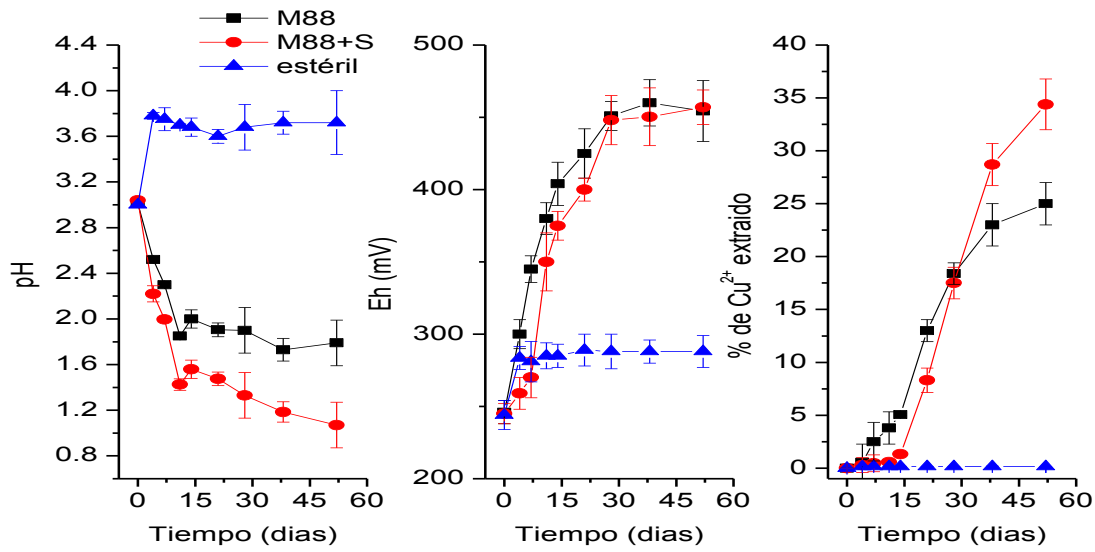


Figura 3. Biolixiviación de Altar a 70°C

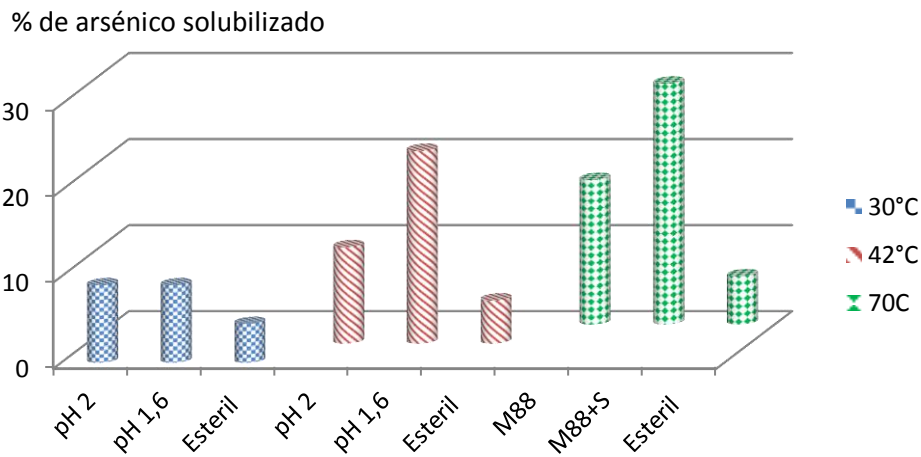
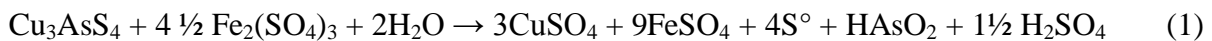


Figura 4. Arsénico solubilizado final a las temperaturas ensayadas

La reacción de disolución de enargita por el oxidante FeIII, proveniente de la disolución de óxidos de hierro en medio ácido, puede representarse por la ecuación 1 [9].



La formación de S⁰ elemental sobre la superficie mineral puede generar una barrera difusional que detendría la posterior disolución de enargita. Por lo tanto, la presencia de los microorganismos azufre-oxidantes favoreció la disolución de esa barrera (ecuación 2).



Por otra parte, la regeneración del agente oxidante FeIII fue catalizada por los microorganismos oxidantes del hierro (ecuación 3), incrementando la disolución de enargita respecto de los controles estériles.



Además, la disminución de pH también fue favorecida por reacciones secundarias como la hidrólisis de FeIII (ecuación 4) y la precipitación de jarosita (ecuación 5).



donde $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{H}_3\text{O}^+$ or NH_4^+ .

A pesar de la complejidad de las reacciones de disolución de enargita se evidenció un efecto sinérgico entre la presencia de hierro, la generación de protones y la temperatura en los sistemas inoculados.

CONCLUSIONES

En este primer trabajo de biolixiviación de una muestra de mineral sulfurado de Altar a distintas temperaturas, los mayores porcentajes de Cu y As alcanzados corresponden a los sistemas inoculados a 70°C con cultivos mixtos termófilos (*Acidianus copahuensis* y *Alicyclobacillus sendaiensis*). La disolución de la enargita fue altamente afectada por la temperatura así como por el tipo de cultivo utilizado. Los microorganismos termófilos solubilizaron mayor cantidad de enargita que las bacterias mesófilas.

Adicionalmente, el uso de consorcios microbianos en todos los casos tuvo un doble efecto positivo respecto de los controles estériles: 1) la regeneración del agente oxidante por parte de los organismos con capacidades hierro oxidantes y 2) la remoción de la capa de azufre como resultado del metabolismo azufre-oxidante de otros miembros del consorcio microbiano.

REFERENCIAS

1. C.L. Brierley, J.A. Brierley. Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries. Appl. Microbiol. Biotechnol. 97, 7543-52. 2013.
2. A. Schippers, S. Hedrich, J. Vasters, M. Drobe, W. Sand, S. Willscher. Biomining: metal recovery from ores with microorganisms. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 141, 1-47. 2013.
3. D.E. Rawlings, D.B. Johnson. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. Microbiol. 153, 315–324. 2007.
4. L. Maydagan, M. Franchini, A. Impiccini, D. Lentz. Phyllosilicates geochemistry and distribution in the Altar porphyry Cu-(Au) deposit, Andes Cordillera of San Juan, Argentina: Applications in exploration, geothermometry and geometallurgy. Journal of Geochemical Exploration. In Press doi:10.1016/j.gexplo.2016.05.002. 2016.
5. C.G. Bryan, C. Joulian, P. Spolaore, H. El Achbouni, S. Challan-Belval, D. Morin, P. d'Hugues. The efficiency of indigenous and designed consortia in bioleaching stirred tank reactors. Original Minerals Engineering, 24 (11), 1149-1156. 2011.
6. P. Silverman, G. Lundgren. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cellular yields. Journal of Bacteriology 77, 642-647, 1959.
7. <http://dsmz.de/media/media88.htm>
8. J.A. Muñoz, M.L. Blázquez, F. González, A. Ballester, F. Acevedo, J.C. Gentina, P. González. Electrochemical study of enargite bioleaching by mesophilic and thermophilic microorganisms. Hydrometallurgy. 84, 175–186. 2006
9. H.R. Watling. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides- A review. Hydrometallurgy 84, 81-108. 2006

ESTUDIO COMPARATIVO DEL DESEMPEÑO DE UNA BENTONITA Y UN DESECANTE COMERCIAL EN LA ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA

COMPARATIVE STUDY OF THE PERFORMANCE OF A BENTONITE AND A COMMERCIAL DESICCANT IN THE ADSORPTION OF WATER VAPOR

Castrillo, N.^{1/2}, MercadoA.^{2/3}, VolzoneC.⁴

¹INIQUI – CONICET, Universidad Nacional de Salta, Avenida Bolivia 5150, 4400, Argentina.

²CIUNSA, Universidad Nacional de Salta, Avenida Bolivia 5150, 4400, Argentina.

³Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Avenida Bolivia 5150, 4400, Argentina.

⁴CETMIC, CCT- CONICET-La Plata, Camino Centenario y 506, Argentina
ncastrillo@unsa.edu.ar

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue valorar la aplicación de una bentonita natural del sur argentino (BR), caracterizada con anterioridad, particularizando el estudio como desecante que posee este mineral. Para ello se realizó un análisis comparativo en la eficiencia de la remoción de vapor de agua entre la bentonita natural y sílica gel (SG), un desecante comercial. Los ensayos de adsorción de vapor de agua se llevaron a cabo en ambientes cerrados a 25 °C y 98 % de Humedad Relativa (HR). El valor de HR deseada se obtuvo con una solución saturada de K₂SO₄. Las muestras fueron secadas previamente a 70 °C durante 24 h. El ensayo consistió en colocar una cantidad conocida de muestra en un recipiente cerrado a la HR mencionada anteriormente. La cantidad de agua adsorbida se determinó mediante pesadas periódicas hasta obtención de masa constante.

Los resultados indicaron que el desempeño de la bentonita natural BR fue comparable al de la SG, con valores de 0,39 g/g y 0,40 g/g para BR y SG respectivamente. Por otra parte, durante las primeras horas de contacto, la tasa de remoción de BR superó la de SG. En cuanto a la regeneración de la bentonita BR, fueron utilizadas bajas temperaturas (100 °C) para dicho proceso sin pérdida sustancial en la eficiencia del material, lo cual hace que esta tecnología resulte atractiva desde el punto de vista económico. El resultado logrado propicia la posibilidad de disponer de nuevos productos de mayor valor agregado a partir de las bentonitas naturales argentinas, con incidencia en el medio ambiente y la calidad de vida de los productos que se afectan por la humedad.

Palabras Clave: bentonita, adsorción, agua, desecantes comerciales.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the application of a natural bentonite of southern Argentina (BR), characterized previously, particularizing the study as desiccant that possesses this mineral. For it a comparative analysis was performed on the efficiency of removing water vapor from natural bentonite and silica gel (SG), a commercial desiccant. Adsorption assays of water vapor were held in closed environments, at 25 °C and 98% Relative Humidity (RH). The desired HR value was obtained with a saturated K₂SO₄ solution. Samples were previously dried

at 70 ° C for 24 h. The test consists of placing a known amount of sample in a closed container HR mentioned above. The amount of adsorbed water was determined by periodic heavy until obtaining constant mass. The results indicated that the performance of the natural bentonite BR was comparable to the SG, with values of 0.39 g / g and 0.40 g / g for BR and SG respectively. Moreover, during the first hours of contact, the removal rate of BR exceeded that of SG. As for the regeneration of the BR bentonite, were used low temperatures (100 °C) for said process without substantial loss in efficiency of the material, which makes this technology be attractive from the economic point of view. The result achieved promotes the availability of new products with higher added value from Argentine natural bentonites, with a bearing on the environment and quality of life of the products that are affected by moisture.

Keywords: bentonite, adsorption, water, commercial desiccants.

INTRODUCCIÓN

La eventualidad de ampliar la comercialización de la bentonita en el mercado argentino para sustituir productos desecantes comerciales, motivó la necesidad de investigar las posibilidades de yacimientos de la Patagonia en sus capacidades como adsorbente de vapor de agua, buscando potenciar su valor agregado en productos finales de alta demanda por diferentes industrias. Argentina posee grandes reservas de este mineral, con infraestructuras productivas en diferentes regiones del país. La extracción de bentonitas en la Argentina se encuentra localizada en cinco provincias: Río Negro, La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza [1]. Por ejemplo la extracción de bentonita en el departamento de Zapala, Neuquén, fue de 29.912 toneladas durante 2013 [2]. Sus características la convierten en un mineral especial con un papel significativo en la protección del medio ambiente por las alternativas viables de producción más limpias.

La bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición [3]. Son aluminosilicatos laminares con estructura 2:1, resultantes de la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales, un catión Al^{3+} o Mg^{2+} está rodeado por seis grupos hidroxilo o átomos de oxígeno, con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica como en la capa tetraédrica [4 – 6]. La presencia de una superficie interlaminares débilmente cargada son características esenciales de este grupo de minerales. Como consecuencia de ello estas láminas se encuentran separadas por cationes (fundamentalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^{+}), que compensan las cargas negativas [7].

Un desecante es un agente deshidratante el cual atrae la humedad de la atmósfera. Adsorbe y mantiene partículas de agua consigo. La característica esencial de los desecantes es la baja presión de vapor de su superficie. La presión ejercida por el agua en el aire es más alta, por eso las moléculas de agua se desplazan desde el aire hacia el desecante logrando así que el aire se deshumidifique [8]. A medida que el desecante va adsorbiendo humedad se va calentando y humedeciendo hasta que su presión de vapor es igual a la del aire que lo rodea, a partir de entonces, ya no puede adsorber más agua. Durante la desorción, el desecante es calentado, la humedad en el material disminuye y se llega al punto en el que el material adsorbente está seco pero caliente. Para recobrar su baja presión el desecante se debe enfriar en un desecador y así reiniciar el ciclo.

Un desecante debe proteger el contenido del envase u otro contra la humedad, durante el transporte y almacenamiento. Las industrias que utilizan grandes cantidades de desecantes son las industrias de empaquetamiento de componentes electrónicos, farmacéuticos e industriales. Entre los desecante más comunes se encuentran sílica gel, arcilla y tamiz molecular.

La arcilla bentonítica es químicamente inerte, neutra y no corrosiva. Particularmente, se la

recomienda como desecante debido a su excelente capacidad para retener vapor de agua en su superficie por adsorción, dentro del rango normal de temperatura y HR [9]. El espacio interlaminar permite el acceso de moléculas de agua, quienes interaccionan por fuerzas ión-dipolo con los cationes intercambiables [10]. El nivel de adsorción es lo suficientemente alto para la mayoría de las aplicaciones. Incluso en estado de saturación de vapor de agua, permanece seca y fluye libremente. No existe ningún cambio aparente en el tamaño, forma o textura de la bentonita desecante. La regeneración es una característica propicia para el desarrollo de desecantes a partir de dichos materiales bentoníticos. Es una etapa de gran importancia ya que reduce los costos de operación y determina la viabilidad del proceso. El objetivo de la regeneración es devolver al material adsorbente saturado su capacidad desecante original, mediante la eliminación de las moléculas de agua adsorbidas, pero con la mínima alteración de las propiedades químicas, físicas o texturales.

La SG es dióxido de silicio amorfo altamente poroso elaborado de silicato de sodio y ácido sulfúrico. Es una sustancia química de aspecto cristalino y poroso. Sus poros interconectados forman una superficie extensa que atrae y mantiene moléculas de agua por adsorción y condensación capilar, permitiendo que retenga cerca de 40% de su peso en agua. El material permanece seco y fluye libremente, incluso después de quedar saturado. La popularidad de la SG se debe a que no es corrosivo ni tóxico, en algunos casos se emplea para empaquetado de alimentos y medicinas. Se emplea también en envases de cartón y bolsas de plástico de artículos de consumo, desde zapatos hasta aparatos electrónicos, ya que controlan la humedad del envase, evitando el deterioro de los productos envasados.

El objetivo del presente trabajo es comparar las propiedades desecantes de una bentonita natural, BR, ya caracterizada [11] y la sílica gel (SG), un desecante comercial. Los resultados obtenidos en trabajos anteriores indican que BR presenta capacidades de adsorción de humedad prometedoras. Son estos resultados la base para el estudio comparativo entre los citados materiales desecantes, con vista a la posibilidad de comercialización de BR en el mercado. Asimismo se estudió a 98 % HR el grado de reversibilidad de los materiales, con el fin de determinar el rendimiento y así establecer condiciones para su regeneración.

PARTE EXPERIMENTAL

La bentonita en polvo utilizada en el presente trabajo, denominada BR, proviene de la provincia de Río Negro. Dicha bentonita, con tamaño de partícula menor a malla 100 (144 micrones, fue previamente caracterizada y estudiada en cuanto a su capacidad desecante [11]. Como patrón comparativo de la capacidad desecante de la bentonita, se utilizó una muestra comercial de sílica gel (SG) granular de 5 a 8 mm de granulometría.

Los materiales fueron sometidos a un proceso de secado a 100 °C durante 24 h. Luego fueron enfriados en condiciones herméticas y posteriormente se realizó su pesado inicial.

Los ensayos de adsorción de agua de los materiales en estudio se llevaron a cabo en ambientes cerrados a 25 °C y expuestos a una atmósfera saturada de agua con 98 % HR. El valor de HR deseado, se obtuvo con una solución salina saturada de K_2SO_4 . El ensayo consistió en colocar una cantidad determinada de muestra en el desecador con HR apropiada.

La cantidad de agua adsorbida fue determinada por pesadas periódicas y relativas al peso inicial.

Alcanzado el equilibrio de adsorción se llevaron a cabo los ensayos de regeneración térmica a 100 °C. Una vez regenerada la muestra, se realizaron cinco ciclos sucesivos de adsorción-regeneración en las mismas condiciones descritas anteriormente, observándose el efecto sobre las capacidades de adsorción a 98 % HR de los materiales tras los diferentes ciclos. La nomenclatura utilizada para las muestras regeneradas se especifica en la Tabla 1 y se corresponde con el nombre del material desecante, seguido de un indicativo del número de

ciclos de saturación y un indicativo de los ciclos de regeneración.

Tabla 1. Nomenclatura utilizada para la regeneración de los desecantes estudiados.

Desecante	Nº de ciclos de adsorción	Nº de ciclos de regeneración	Nomenclatura
BR	i saturaciones (Ci)	j regeneraciones (Rj)	BR Ci Rj
SG	(i= 1, 2, ...6)	(j= 0, 1, ...5)	SG Ci Rj

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra el comportamiento de BR y SG en cuanto a la adsorción de vapor de agua en función del tiempo de contacto a 98 % HR y 25 °C. La capacidad desecante fue evaluada durante 3 semanas con la determinación de la adsorción en diferentes intervalos de tiempo. Se observa que con el aumento del tiempo de contacto, la cantidad de vapor de agua adsorbida aumenta rápidamente durante el primer día y posteriormente esa pendiente disminuye a medida que se acerca el tiempo de equilibrio. El aumento de adsorción no fue significativo después de los 7 días. Así también, se observa que, alrededor de dicho tiempo, tanto BR como SG adquieren el 97 y 92 %, respectivamente, de la adsorción alcanzada durante 21 días. En ese momento, la cantidad adsorbida es 0,39 g/g (BR) y 0,40 g/g (SG).

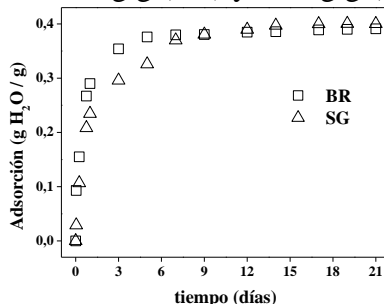


Fig. 1. Progreso de adsorción de agua en BR y SG con respecto al tiempo a 98 % HR y 25 °C.

Se observa que cerca de los 9 días de contacto en el sistema cerrado, SG iguala el valor de adsorción de BR. La mayor pendiente de adsorción de humedad de BR implicaría que la velocidad del proceso de adsorción de agua desde el medio ambiente hacia dicha muestra es mayor. Después ambas curvas reducen la pendiente, lo cual representaría la disminución de la capacidad de los desecantes de continuar con la adsorción. Este fenómeno se puede explicar debido a que en los primeros instantes ambos materiales, BR y SG, existe una disponibilidad de un gran número de sitios de adsorción hidrofílicos (cationes interlaminares y defectos de borde en el caso del mineral arcilloso BR, superficie porosa hidrofílica en el caso de la SG) y esto permite que adsorban con gran facilidad. Sin embargo, a medida que pasa el tiempo, el agua que ha sido retenida bloquea el proceso de adsorción hasta el momento en que ocurra la difusión del agua desde la fase cubierta a los sitios de adsorción que aún no están cubiertos. Así, la adsorción se vuelve lenta. Es importante notar que una menor velocidad de adsorción inicial en SG estaría relacionado con la menor superficie de contacto del granulo del material, originando que diversos sitios activos de adsorción no queden expuestos de manera directa al vapor de agua.

En la figura 2 se presenta la tasa de remoción de agua por unidad de tiempo de BR y SG a 98 % HR y 25 °C.

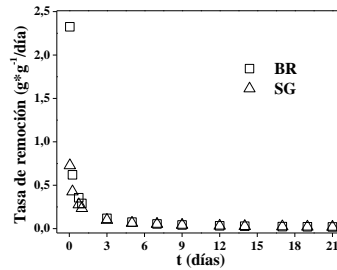


Fig. 2. Tasa de remoción de humedad de BR y SG a 98 % HR y 25 °C.

En ésta se aprecia que la máxima retención se da en las primeras horas de contacto. Asimismo, se observa que a medida que pasa el tiempo la capacidad de retención de humedad del material se reduce.

En la Figura 3 se presentan los datos de la evolución de la adsorción de agua en los materiales tras su quinta regeneración consecutiva usando temperaturas de 100 °C para la bentonita en polvo BR. Se observa que hasta el 5° ciclo de regeneración, la adsorción de BR presenta una disminución casi imperceptible. Así, teniendo en cuenta los procesos que ocurren durante el calentamiento de los materiales es factible que, además de la eliminación de moléculas de agua adsorbidas en la superficie, se produzcan reorganizaciones internas [12]. Esto se traduciría en alteraciones de la porosidad, dando lugar a la formación de estructuras que bloquearían el acceso a los poros provocando el estrechamiento en la porosidad del material regenerado.

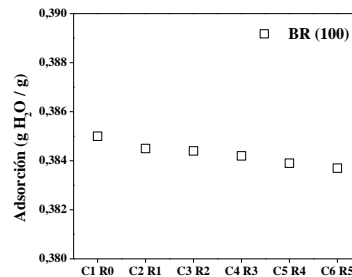


Fig. 3. Efecto de la regeneración térmica a 100 °C en la adsorción de la bentonita BR a 98 % HR y 25 °C.

Teniendo en cuenta que la evaporación de agua se lleva a cabo a través de todo el material, el vapor difunde al exterior a través de la estructura porosa del mismo [12].

En la Figura 4 se observa el porcentaje de reducción en la adsorción del material regenerado a 100°C de BR en función de los ciclos de adsorción-regeneración. Se puede observar que a medida que aumentan los ciclos de regeneración disminuye levemente la capacidad de adsorción de agua.

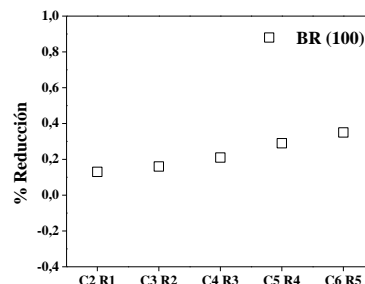


Fig. 4. Porcentaje de reducción en la adsorción de BR en función de los ciclos de adsorción-regeneración.

Tomando como base la capacidad desecante del primer ciclo de adsorción de la muestra en polvo y luego del quinto ciclo de regeneración a 100 °C, la adsorción se redujo en un 0,35 % para BR. Este hecho implicaría que las muestras, luego de los sucesivos ciclos, presentan

menor cantidad de poros accesibles al vapor de agua, debido probablemente a que la cantidad de agua eliminada es menor. Por otra parte, se observa que con la regeneración a 100 °C el porcentaje de reducción es despreciable a los fines prácticos. En dichas condiciones, el proceso de evaporación de agua ocurriría en gran extensión reduciendo así la cantidad de agua para el inicio de cada uno de los ciclos.

CONCLUSIONES

La bentonita BR caracterizada en su condición natural, fue estudiada como adsorbente de humedad a 98 % HR y 25 °C. Los resultados indicaron que la capacidad de adsorción de vapor de agua fue de 0,39 g H₂O / g bentonita.

El estudio comparativo entre la bentonita natural y sílica gel, permitió establecer que la adsorción de BR durante el proceso es comparable al desecante comercial.

El tamaño de partícula del material es determinante en la velocidad de adsorción. En este sentido la bentonita en polvo BR con mayor área de contacto tiene un mejor comportamiento.

Los resultados de las pruebas no mostraron disminución considerable en la eficiencia cuando la bentonita en polvo fue regenerada a 100 °C. De este modo, fue posible mantener aproximadamente constante las características higroscópicas del material luego de la quinta regeneración (número estudiado en este trabajo). El tratamiento de regeneración permitió adecuar los materiales en estudio a fin de iniciar un nuevo ciclo, quedando en evidencia un buen comportamiento del material en el proceso de reversibilidad. Estos ensayos permitirían predecir que los adsorbentes arcillosos pueden ser reutilizados con alta eficiencia un sinnúmero de veces.

REFERENCIAS

1. SEGEMAR Servicio Geológico Minero Argentino. <http://www.segemar.gov.ar>, Publicación técnica. 2007.
2. M. Rueda "Retención de Zn, Cd y Pb por sólidos arcillosos", Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería - UNLP. 2015.
3. R. Grim, N. Guven. "Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses". Elsevier.(Vol. 24). 2011.
4. A. C. Newman. Chemistry of clays and clay minerals (No. 6). Longmanscientific and technical. 1987.
5. D. M. Moore, R. Reynolds. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clays Minerals. 2a ed. USA: Oxford University Pres. 1997.
6. J. Thorez. Practical XRD analysis of clay minerals. In Workshop. 1; 1-6.2003.
7. F. Bergaya, G. Lagaly. Handbook of clay science (Vol. 5).Newnes.2013.
8. HANDBOOK, ASHRAE fundamentals, ASHRAE. Atlanta. 1993.
9. P. Gandhidasan, A. Al-Farayedhi, A. Al-Mubarak. "Dehydration of natural gas using solid desiccants". Energy. 26(9); 855-868. 2001.
10. G. D. Cancela, F. J. Huertas, E. R. Taboada, F. Sánchez-Rasero, A. Laguna. "Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption". Journal of colloid and interface science. 185(2); 343-354. 1997.
11. N.P. Castrillo, A. Mercado, C. Volzone. Caracterización de bentonitas para su aplicación como desecantes. Ciencia y Tecnología Ambiental. Un Enfoque Integrador, Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental: Argentina y Ambiente. 1a edición, 320-325. 2012.
12. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. "Adsorption of gases in multimolecular layers". J. Am. Chem. Soc. 60; 309-319. 1938.

OPTIMIZACIÓN MULTI OBJETIVO DE PLANIFICACIÓN DE MINA CON CRITERIOS TÉCNICOS Y ECONÓMICOS MULTIOBJECTIVE OPTIMIZATION OF MINE PLANNING WITH TECHNICAL AND ECONOMIC OBJECTIVES

Chuk, O.D.¹, Rodríguez Medina, C.G.¹, Gutiérrez, L.V.¹, Gil, J.P.¹, Núñez, E.A.¹

¹Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador San Martín 1109 –oeste-, 5400 San Juan, Argentina.

Email: dchuk@unsj.edu.ar

RESUMEN

Se presenta en este trabajo una solución basada en optimización multiobjetivo para la planificación de mina, orientada a lograr las mezclas de vetas óptimas de tal manera de obtener una producción determinada, maximizando el rédito económico. El planteo del problema contempla una configuración habitual en la práctica, pero suficientemente general. La aplicación a un caso concreto muestra la validez del planteo multiobjetivo realizado.

Palabras Clave: Optimización, planificación de mina, producción, rédito.

ABSTRACT

This article shows a solution for the optimum mine planning problem, based on multiobjective optimization. The aim is setting optimal blends of mine veins so to obtain a given production, and maximizing the profit. The problem statement is based on a typical configuration, but sufficiently general in practice. The use of the designed optimization process in a particular case shows the validity of the multiobjective approach.

Keywords: Optimization, mine planning, plant output, profit.

INTRODUCCIÓN

Desde que Lerchs y Grossman publicaron en 1965 su método de explotación óptima de una cantera basado en programación dinámica [1], ha existido un creciente interés en la industria minera por los métodos que permiten maximizar o minimizar un objetivo técnico o económico. El caso particular de la planificación de producción en las industrias extractivas involucra un número elevado de variables que influyen en el rédito económico: los caudales de mineral por veta, las leyes de las especies a extraer, la vida útil de la mina, las capacidades de la/planta/s de tratamiento, sus recuperaciones, los valores en el mercado de los minerales, los costos de extracción y tratamiento, los costos energéticos, laborales, etc.

Todas estas variables tienen influencia en el rédito del proceso, que es deseable maximizar. Es habitual que este ideal se complemente con algún objetivo de producción en un determinado período. Al mismo tiempo, existen restricciones impuestas por factores técnicos y económicos que completan el problema de optimización.

Es usual resolver este problema optimizando un solo objetivo o varios objetivos iterativamente, con herramientas incorporadas en planillas de cálculo estándares, como propone Everett [2]. Sin embargo, la determinación de qué caudales extraer por veta, cómo combinarlos a fin de realizar las mezclas que irán a cada planta de tratamiento, cumpliendo con el objetivo de producción, maximizando el rédito económico y sin violar las restricciones técnico – económicas, es en realidad un problema de optimización multiobjetivo, técnica que se ha ido incorporando en los últimos años tanto en la academia como en la práctica.

OPTIMIZACIÓN MULTIOBJETIVO

La optimización multiobjetivo es una herramienta matemática nacida en el campo de la economía pero cuyo uso está creciendo rápidamente en todos los campos de la ingeniería, y particularmente en el procesamiento de minerales [3] [4] y en el diseño óptimo de procesos unitarios aplicados a dicho procesamiento [5]. El problema de optimización multiobjetivo puede ser definido formalmente como sigue [6]:

Encontrar el vector de n variables de decisión

$$\mathbf{x}^* = [x_1^* \ x_2^* \ \dots \ x_n^*]^T \quad (1)$$

que satisfaga las m restricciones de desigualdad

$$g_i(\mathbf{x}) \geq 0 \text{ para } i = 1, 2, \dots, m \quad (2)$$

las t restricciones de igualdad (modelo del sistema)

$$h_i(\mathbf{x}) = 0 \text{ para } i = 1, 2, \dots, t \quad (3)$$

y optimice (maximice o minimice) el vector de q funciones de evaluación

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = [f_1(\mathbf{x}) \ f_2(\mathbf{x}) \ \dots \ f_q(\mathbf{x})] \quad (4)$$

Cuando hay un solo objetivo el concepto de *óptimo* es claro: aquel vector que maximiza o minimiza la función objetivo. Cuando hay más de una función objetivo la definición cambia, ya que las funciones objetivo compiten entre sí, por lo cual no es posible encontrar *un* óptimo sino que el resultado es un grupo de soluciones óptimas denominado *Conjunto de Pareto* [7].

PLANTEO DEL PROBLEMA

En este estudio se presenta la aplicación de la optimización multiobjetivo a la solución de un problema general de producción que involucra los elementos que se observan en la Figura 1, presentes con ciertas variaciones en una importante cantidad de operaciones mineras. El problema propuesto involucra:

- Producción de dos o más metales cualesquiera. En el ejemplo de aplicación que se expone más adelante se asume que éstos son oro y plata.
- Tres fuentes de mineral: una mina de cielo abierto CA, una subterránea UG, y un botadero SHL.
- Dos plantas de tratamiento: una de molienda y agitación, caracterizada por una alta recuperación (R_{mu} y R_{mg} para el oro y plata respectivamente) pero una capacidad de tratamiento moderada, y una de lixiviación en pilas, con características inversas: alta capacidad de tratamiento pero baja recuperación (R_{hu} y R_{hg}).

El mineral se extrae de

- na vetas de cielo abierto CA con caudales Q_{cai} ,
- nu vetas de mina subterránea UG con caudales Q_{ugi} ,
- un botadero SHL con caudal Q_{shl} .

Una pila de acopio de largo plazo SLP sirve del pulmón para regular la producción.

El mineral extraído de CA se divide en tres caudales:

- Q_{ca_cm} (leyes altas) hacia una pila de corto plazo SCPM previa a la planta de Molienda,
- Q_{ca_sl} (leyes medias) hacia SLP, y
- Q_{ca_ch} (leyes bajas) hacia una pila de corto plazo SCPHL previa a la planta de Lixiviación en pilas

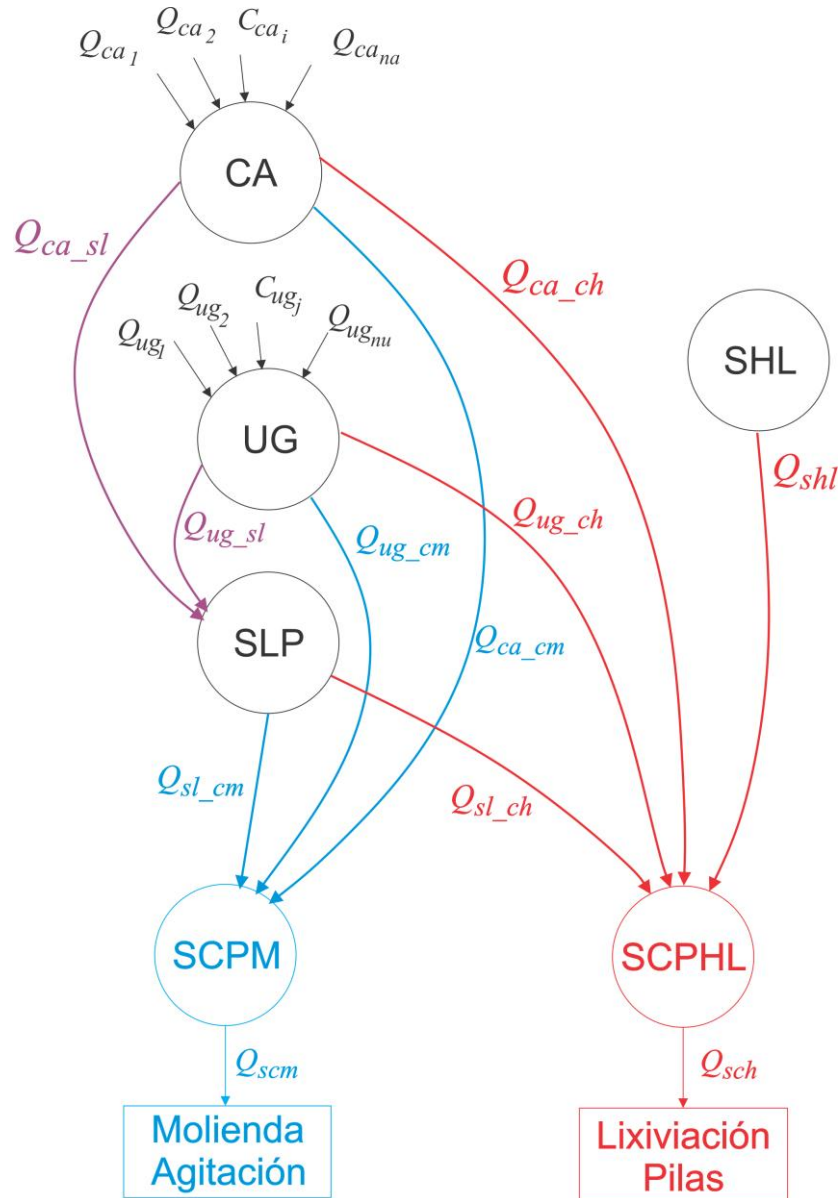


Figura 1. Diagrama de flujos de la operación a optimizar.

En una forma semejante, el mineral extraído de mina subterránea se divide en:

- Q_{ug_cm} (leyes altas) hacia SCPM,
- Q_{ug_sl} (leyes medias) hacia SLP, y
- Q_{ug_ch} (leyes bajas) hacia SCPHL.

El caudal de botadero Q_{shl} es enviado únicamente a la planta de lixiviación en pilas, dado que está caracterizado por leyes bajas. De la pila de largo plazo SLP salen dos caudales Q_{sl_cm} y Q_{sl_ch} , con destino a Molienda/Agitación y Lixiviación en pilas respectivamente. Los caudales finales que ambas plantas reciben son Q_{scm} y Q_{sch} respectivamente.

Cada uno de los caudales descriptos está caracterizado por una cierta ley C de los metales de interés, que en el ejemplo de aplicación tendrán el subíndice u para el oro y g para la plata. Obviamente, las leyes provenientes de las vetas de cielo abierto, mina subterránea y botadero, a saber C_{caiu} , C_{caig} , C_{ugju} , C_{ugjg} , C_{shlu} y C_{shlg} , son un dato de entrada, mientras que las leyes de los caudales intermedios, por ejemplo C_{ug_cmu} y C_{ug_cmg} , son objeto de optimización.

Los caudales de minas y botadero están restringidos por un mínimo y un máximo que dependen de las capacidades de explotación y la vida del yacimiento.

Una lógica elemental establece que las vetas de cielo abierto CA y mina subterránea UG con leyes altas deben ser derivadas a la planta de molienda/agitación dado que posee una mejor recuperación, y por igual motivo las vetas de leyes bajas deben ingresar a la planta de lixiviación en pila. El problema de optimización se centra entonces en definir qué política aplicar a las vetas de leyes medias: establecer qué vetas de CA y UG constituirán los caudales intermedios Q_{ca_sl} y Q_{ug_sl} y cuáles serán sus proporciones, y en qué forma se mezclarán para producir los flujos Q_{sl_cm} y Q_{sl_ch} que van a las plantas de tratamiento.

MODELO MATEMÁTICO

A los fines de realizar el cálculo óptimo, es necesario contar con un modelo matemático del proceso. Tan sólo como ejemplo, para el caso de la conformación del flujo Q_{ca_cm} que sale de CA directamente hacia molienda, se tiene por la ley de conservación de masas que

$$Q_{ca_cm} = \sum_{cml}^{cmh} Q_{cai} \quad (5)$$

donde cml y cmh , ambos enteros entre 1 y na , son identificadores de las vetas que el sistema de optimización asigna a las vetas de leyes altas. Las leyes para cada metal resultan

$$C_{ca_cm} = \frac{\sum_{cml}^{cmh} C_{cai} Q_{cai}}{\sum_{cml}^{cmh} Q_{cai}} \quad (6)$$

El resto de los caudales intermedios se calcula de forma análoga. La pila de largo plazo SLP se modela en estado estacionario, es decir estabilizada en el largo plazo, de forma tal que

$$Q_{ca_sl} + Q_{ug_sl} = Q_{sl_cm} + Q_{sl_ch} \quad (7)$$

La mezcla dentro de SLP se realiza definiendo dos proporciones α_{ca} y α_{ug} entre 0 y 1 tal que

$$\begin{aligned} Q_{sl_cm} &= \alpha_{ca} Q_{ca_sl} + \alpha_{ug} Q_{ug_sl} \\ Q_{sl_ch} &= (1-\alpha_{ca}) Q_{ca_sl} + (1-\alpha_{ug}) Q_{ug_sl} \end{aligned} \quad (8)$$

La producción final de un metal determinado, por ejemplo el oro, está dado por la suma

$$Q_u = Q_{scm} C_{scmu} R_{mu} + Q_{sch} C_{schu} R_{hu} \quad (9)$$

Siendo Cot_u y Cot_g las cotizaciones de los metales en el mercado, SC_u y SC_g los costos de comercialización y PC_m y PC_h los costos de procesamiento, el rédito económico P de todo el proceso en un determinado lapso se calcula como

$$\begin{aligned} P &= Q_{scm} [C_{scmu} R_{mu} (Cot_u - SC_u) + C_{scmg} R_{mg} (Cot_g - SC_g) - PC_m] + \\ &+ Q_{sch} [C_{schu} R_{hu} (Cot_u - SC_u) + C_{schg} R_{hg} (Cot_g - SC_g) - PC_h] \end{aligned} \quad (10)$$

CÁLCULO ÓPTIMO

Diseño del procedimiento de optimización multiobjetivo

El diseño del procedimiento consiste en la formulación de los elementos (1) a (4) que definen la optimización multiobjetivo:

- El vector x de variables de decisión definido en (1) está compuesto por

- Los na caudales de cielo abierto Q_{cai} ,
- Los nu caudales de mina subterránea Q_{ugj} ,
- Una estructura de división de los caudales de ambas minas en conjuntos de vetas de leyes altas, medias y bajas.
- El caudal de botadero Q_{shl} .

- Las proporciones α_{ca} y α_{ug} de mezcla en la pila de largo plazo SLP.
- Las restricciones (2) se conforman de la siguiente manera:
 - a. Restricciones de ingeniería:
 1. Límites mínimos y máximos de búsqueda para los caudales Q_{cai} , Q_{ugj} y Q_{sch} .
 2. Límites para los caudales de plantas Q_{scm} y Q_{sch} de tal forma que no sobrepasen las capacidades máximas de tratamiento Q_{scmb} y Q_{schb} .
 - b. Una restricción de tipo económico, a saber que los activos contables relacionados con el volumen metálico acumulado en la pila de largo plazo SLP no disminuya más allá de una cierta cota ΔA_{sl} definida en un lapso. Esto es expresado como

$$Q_{sl_cm} [C_{sl_cmu} Cot_u + C_{sl_cmg} Cot_g] + Q_{sl_ch} [C_{sl_chu} Cot_u + C_{sl_chg} Cot_g] - Q_{ca_sl} [C_{ca_slu} Cot_u + C_{ca_slg} Cot_g] - Q_{ug_sl} [C_{ug_slu} Cot_u + C_{ug_slg} Cot_g] < \Delta A_{sl} \quad (11)$$

- Las restricciones de igualdad (3) están constituidas por el modelo matemático señalado en el apartado anterior.
- El vector $f(\mathbf{x})$ de funciones objetivo (4) se ha definido como sigue:
 1. Una función destinada a obtener el mayor rédito P posible definido en (10). Como el algoritmo usado minimiza funciones en lugar de maximizar, se recurre a la inversa

$$f_1(\mathbf{x}) = 1 / P \quad (12)$$

2. Una función cuyo propósito es lograr que el producto metálico Q_u definido en (10) se acerque cuanto sea posible a un objetivo de producción Q_{uObj} .

$$f_2(\mathbf{x}) = (Q_u - Q_{uObj})^2 \quad (13)$$

3. Dos funciones que buscan aprovechar al máximo las capacidades máximas de tratamiento Q_{scmb} y Q_{schb} de las plantas de molienda y lixiviación en pilas.

$$\begin{aligned} f_3(\mathbf{x}) &= (Q_{scm} - Q_{scmb})^2 \\ f_4(\mathbf{x}) &= (Q_{sch} - Q_{schb})^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Ejecución del cálculo óptimo

El sistema usa como base un algoritmo genético multiobjetivo [8] que en base a las funciones objetivo diseñadas entrega un Conjunto Óptimo de soluciones de Pareto, entre las que debe seleccionarse una. Una práctica habitual a tal efecto es elegir el individuo del Conjunto Óptimo que exhibe menor norma 2 $\|f(\mathbf{x})\|_2$ de las funciones objetivo [9]. Otra alternativa es realizar una selección manual, tal como se expone en el caso particular de aplicación presentado a continuación.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El algoritmo presenta soluciones consistentes, mejorando siempre las propuestas iniciales realizadas por planificadores expertos. Tomando como ejemplo un caso prototípico, en el cual un planificador diseñó una combinación de partida de variables de decisión que resulta en una producción de 11858.14 Oz/mes de oro y un rédito total de 8366500 U\$, al proponer al algoritmo una producción de $Q_{uObj} = 12500$ Oz/mes, el mismo entrega un Conjunto Óptimo de soluciones cuyos mejores 10 individuos se muestran numerados en la Figura 2, el cual representa el plano rédito - producción. Así, el operador puede seleccionar manualmente la solución que se ajuste lo más estrictamente posible a la producción solicitada, por ejemplo la N° 4, o una que aún logre una producción y un rédito mayor, como la N° 10. Son habituales mejoras entre el 0.5% y 5% en la producción y el rédito.

Se concluye que la concepción multiobjetivo del algoritmo permite solucionar en una forma efectiva el problema de la planificación de mina, en la cual hay varios objetivos que pueden competir entre sí. El desarrollo admite en una forma sencilla la incorporación de otros objetivos no contemplados todavía.

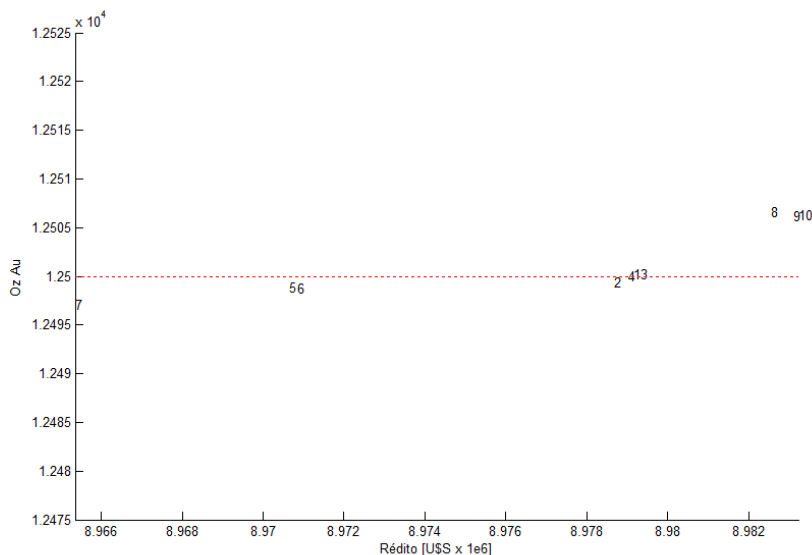


Figura 2. Conjunto Óptimo de Pareto de un proceso de optimización con objetivo $Q_{uObj} = 12500$ Oz/mes (línea de trazos).

REFERENCIAS

1. H. Lerchs, I. F. Grossman. "Optimum design of open-pit mines". The Canad. Mining and Metallurg. Bull. 58 (633); 47-54. 1965.
2. Everett, J.E. "Simulation modeling of an iron ore operation to enable informed planning". Interdisciplinary Journal of Information, Knowledge, and Management. 5; 101-114. 2010.
3. O.D. Chuk, B.R. Kuchen. "Supervisory control of flotation columns using multi-objective optimization ". Minerals Engineering. 24(14);1545–1555. 2011.
4. O.D. Chuk, C.G. Rodriguez Medina. "Optimización multiobjetivo de procesos industriales en línea. Su aplicación a columnas de flotación". XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales –XII JATRAMI-. San Luis, Argentina. 2014.
5. O.D. Chuk, L.V. Gutierrez, J.P. Gil. "Cálculo óptimo de hidrociclones por medio de algoritmos genéticos". VII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Buenos Aires. 2004.
6. Y. Donoso, R. Fabregat. "Multi-objective optimization in computer networks using metaheuristics". Auerbach Publications. 2007.
7. C.A. Coello Coello, D.A. Van Veldhuizen, G.B. Lamont. "Evolutionary algorithms for solving multi-objective problems". Kluwer Academic Publishers. 2002.
8. K. Deb, A. Pratap, S. Agarwal, T. Meyarivan. "A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II". IEEE Trans. on EC. 6, 182–197. 2002.
9. X. Blasco, J.M. Herrero, J. Sanchos, M. Martínez. "A new graphical visualization of n-dimensional Pareto front for decision-making in multiobjective optimization". Information Sciences. 178; 3908–3924. 2008.

ESTUDIO DE RELAVES MINEROS DE HIERRO PARA SER UTILIZADO EN LA INDUSTRIA DE FERTILIZANTES MINING TAILINGS STUDY FOR USE IN FERTILIZER INDUSTRY

Diaz A.¹, Castro G.¹, Murúa C.², Muñoz E.¹

1 Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Libertador 1109 Oeste, 5400 San Juan, Argentina

2 Ciencia y Técnica Universidad Nacional de San Juan, Libertador 1109 Oeste, 5400 San Juan, Argentina

aadiaz@unsj.edu.ar

RESUMEN

Los fosfatos se encuentran en la naturaleza concentrados en rocas fosfáticas, de las cuáles pueden extraerse para ser utilizados como fertilizantes. Dentro de los minerales del grupo de los fosfatos el más importante es la apatita. Ésta se presenta en dos variedades, la fluorapatita de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ y la cloroapatita cuya fórmula es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$.

La ley mínima que debe tener este fosfato para ser utilizado como materia prima en la industria de los fertilizantes, es de un 30% de P_2O_5 . Las impurezas que más acompañan a la apatita en la roca fosfatada son óxidos de hierro y de aluminio, sílice, calcita, magnesita, dolomita, arena, arcilla, y materia orgánica.

Existen antecedentes de relaves de mineral hierro que son descartados anualmente con una ley de 1,7% P; 11,6% de Fe, 9,9% de CaO y 39,2% de SiO_2 . Esto alienta a una posible recuperación de fosfatos de otras fuentes, que son los relaves de plantas de hierro

El objetivo de trabajo fue caracterizar física, química y mineralógicamente una muestra proveniente de relaves mineros de hierro, con la finalidad de estudiar la presencia y recuperación de fosfatos para ser utilizado en la industria de fertilizantes.

Los resultados obtenidos identificaron los materiales de ganga y permitieron realizar una propuesta de beneficio para concentrar fosfatos, similar a la aplicada para rocas fosfáticas. La eficiencia de los tratamientos fue evaluada a través de análisis químicos, estudios mineralógicos y cálculos metalúrgicos. Los resultados obtenidos demuestran que el esquema de trabajo propuesto debe complementarse con un ataque químico.

Palabras Clave: apatita, magnetita, mineralogía, flotación, separación magnética

ABSTRACT

Phosphates are in nature concentrated in phosphatic rocks, those can be extracted to be used as fertilizers. Among the minerals of the group of the most important phosphate is apatite. This comes in two varieties, fluorapatite of formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ and chlorapatite whose formula is $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$.

The minimum law that phosphates must have to be used as raw material in the fertilizers industry is 30% P_2O_5 . The mostly impurities found with apatite in phosphate rocks, are iron and aluminium oxides, silica, calcite, magnesite, dolomite, sand, clay and organic matter.

There are evidences of iron mineral wasted in tailings, with a mineral value of 1.7 % P; 11.6% Fe, 9.9% CaO and 39.2% SiO_2 . This encourages for a possible phosphate recovery of other sources as the iron plants tailings.

The aim of this work was to characterize physical, chemical and mineralogical a sample from iron mining tailings, in order to study the presence and recovery of phosphates to be used in

the fertilizer industry.

The results obtained allow the identification of phosphate's mineral present and proposed a processing method which was conducted to concentrate phosphates. The efficiency of the treatment was evaluated by chemical and mineralogical studies, and also metallurgical calculations.

Keywords: apatite, magnetite, mineralogy, flotation, magnetic separation

INTRODUCCIÓN

Los fosfatos son minerales con alto contenido de fósforo, en la naturaleza existen numerosos minerales del grupo de los fosfatos. Estos se encuentran concentrados en las rocas denominadas “rocas fosfáticas”, que contienen uno o más minerales fosfáticos, generalmente del grupo del apatita, cuya base es el fosfato de calcio. Éste se presenta en dos variedades, la fluorapatita de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ y la cloroapatita cuya fórmula es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. [1]

De estas rocas pueden extraerse los minerales para su utilización industrial, para lo cual son sometidos a tratamientos de concentración y depuración, obteniéndose finalmente un producto comercial. La ley mínima que debe tener este fosfato para ser utilizado como materia prima en la industria de los fertilizantes, es de un 30% de P_2O_5 . Las impurezas que más acompañan a la apatita en la roca fosfatada son óxidos de hierro y de aluminio, sílice, calcita, magnesita, dolomita, arena, arcilla, y materia orgánica.

Los mayores productores de roca fosfatada en el mundo son Estados Unidos, Rusia, Marruecos y China, que representan el 75% de la producción mundial. En Estados Unidos las compañías más importantes en la producción de fosfatos se encuentran en Florida, el 92% del comercio interno de fosfato es para fertilizante y el 8% restante se divide en producción de fósforo elemental y purificación en procesos de ácido fosfórico. Marruecos posee un tercio de las reservas mundiales de roca fosfatada. [2]

Virtualmente todos los países del mundo poseen reservas o depósitos de roca fosfatada, pero solo algunos de ellos tienen la tecnología y el recurso económico suficiente para someter al mineral a procesos de concentración para poder comercializarlo. Muchos de estos países productores de fosfatos, explotan reservas de tipo sedimentario, como la fosforita (85% de la producción mundial), pero solo en Rusia, Sudáfrica, Brasil, Finlandia, y Suecia, son explotadas en forma rentable reservas de rocas ígneas o apatitas (15% de la producción mundial). [2]

De acuerdo a Domínguez *et al* (1981) [3] el proceso de concentración de mineral de hierro, trae como consecuencia colas de la planta con un contenido de fósforo de 1,6 a 1,8 %. Esto implica alrededor de 17.000 toneladas de fósforo al año, en la forma de mineral apatita.

De acuerdo a Valderrama, *et al* (2002, 2005) [4, 5], existen antecedentes de relaves de mineral hierro que son descartados anualmente con una ley de 1,7% P; 11,6% de Fe, 9,9% de CaO y 39,2% de SiO_2 . Esto alienta a una posible recuperación de fosfatos de otras fuentes, que son los relaves de plantas de hierro.

El objetivo de trabajo fue estudiar el contenido de fosfatos presentes en los relaves mineros de una planta de hierro, para ser utilizados en la industria de fertilizante.

PARTE EXPERIMENTAL

La metodología de trabajo consistió en realizar una caracterización física, química y mineralógica de la muestra de cabeza. Se realizó un análisis granulométrico en húmedo, utilizando una tamizadora vibratoria marca SONY TEST, se empleó una serie de tamices ASTM Mallas: 50, 100, 170, 200, este análisis se complementó con el empleo del Cyclosizer. La caracterización química de la muestra de cabeza, como de los diferentes productos,

consistió en la determinación de fósforo por medio de la técnica foto-colorimétrica. Las soluciones patrones se prepararon con KH_2PO_4 certificado. Las lecturas fueron efectuadas en el equipo Spectroquant Pharo 300 marca MERCK.

Las determinaciones de hierro total se realizaron por la técnica de titulación redox contra dicromato de potasio como patrón primario empleando difenilaminosulfonato de bario como indicador del punto final.

La mineralogía se llevó a cabo utilizando un Microscopio óptico Leica DM2700 P. Las muestras analizadas fueron preparadas utilizando la técnica de granos incluidos utilizando un índice de refracción de 1,60.

Los resultados químicos encontrados junto con el apoyo mineralógico, demostraron que se requería una reducción de tamaño para una efectiva liberación de la apatita de los minerales de hierro, como magnetita. Para la reducción de tamaño se utilizó un molino de barra, para obtener una muestra de 325 #.

Con la finalidad de obtener un concentrado de P_2O_5 , con una ley superior al 30% y la máxima recuperación posible, se aplicó la flotación. Así mismo se buscó disminuir el contenido de Fe a un valor inferior al 2%. Se evaluaron las condiciones de trabajo como pH, consumo de reactivos como Flotador FS-2 (250 g/t), NaOH para ajuste de pH, Fuel Oil (50g/t), Silicato de Sodio, Floatan T1 (150 g/t) como depresor. El porcentaje de dilución fue del 66%. Posteriormente se aplicó separación magnética para separar la magnetita presente en el concentrado.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Tabla 1, presenta los resultados del ensayo granulométrico en húmedo. Se expresa también el % P_2O_5 y % Fe, presentes en cada clase granulométrica. En la clase $[-170\mu\text{m} +200\mu\text{m}]$ se observa una ley de Fe muy elevada en un orden del 60%, con respecto al resto de las clases. Por debajo de la clase mencionada la ley de P_2O_5 presenta una ley promedio del 11%, mientras que la concentración de Fe es de un 30%.

Tabla 1. Resultados del análisis del ensayo granulométrico en húmedo

Clases Mallas ASTM	Tamaño Luz (μm)	Peso %	P_2O_5 %	Fino (g)	Distribución % P_2O_5	Fe %	Fino (g)	Distribución % Fe
+50	+297	11,00	3,02	327,52	6,66	43,00	4663,35	16,15
-50 +100	-297 +149	10,00	4,03	399,12	8,12	16,08	1592,51	5,51
-100 +170	-149 +88	7,75	5,13	392,58	7,99	20,89	1598,63	5,54
-170 +200	-88 +74	4,84	6,18	295,17	6,00	60,54	2891,51	10,01
Cyclosizer	-74 +40	19,11	6,07	1155,55	23,51	32,17	6124,24	21,21
	-40 +29	10,40	5,89	610,11	12,41	29,04	3008,09	10,42
	-29 +19	8,17	4,73	385,34	7,84	29,49	2402,48	8,32
	-19 +13	5,21	6,24	324,06	6,59	27,03	1403,73	4,86
	-13 +9	4,60	4,09	187,78	3,82	25,91	1189,61	4,12
	-9	18,87	4,49	838,43	17,06	21,45	4005,40	13,87
			Cierre	4,96%			Cierre	29,12%

Estos resultados indican que para elevar la ley de fosfatos y disminuir la ley de Fe, se debe moler la muestra a una tamaño que aumentando el grado de liberación y mejorando la eficiencia en la separación.

La Figura 1 demuestra que el 50% del mineral presenta un tamaño por debajo de 40 μm . El análisis granulométrico demuestra que a partir de la clase [-74 μm +40 μm] la ley de P_2O_5 y Fe, permanecen constantes. Esto justifica realizar una molienda por debajo de 325# (44 μm). La cual favorezca la liberación de Fe para su posterior separación por flotación.

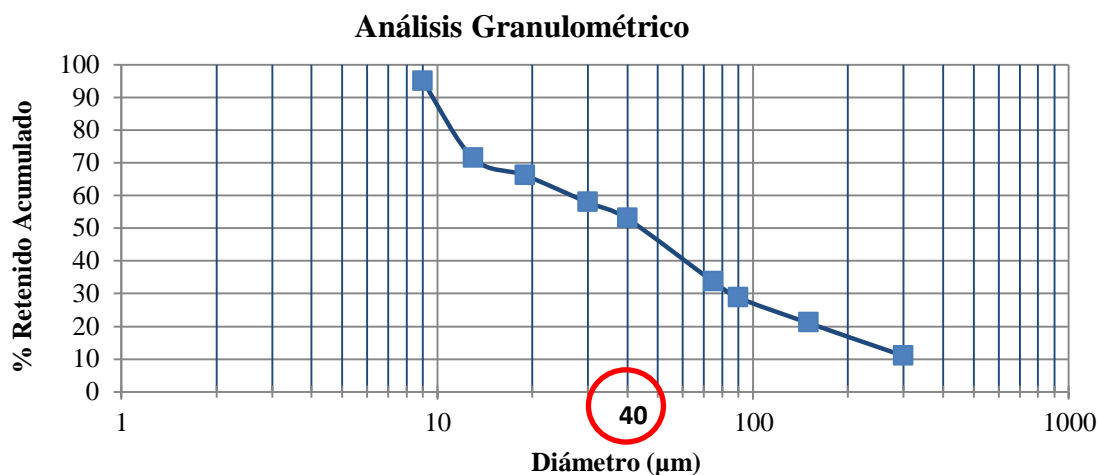


Figura 1. Análisis granulométrico en húmedo para un % de partículas retenidas acumuladas

El análisis mineralógico demuestra que la apatita presenta inclusiones de magnetita (Figura 2). Esto demuestra la necesidad de la molienda en la liberación de la apatita de m 50 μm le ganga como magnetita y cuarzo.

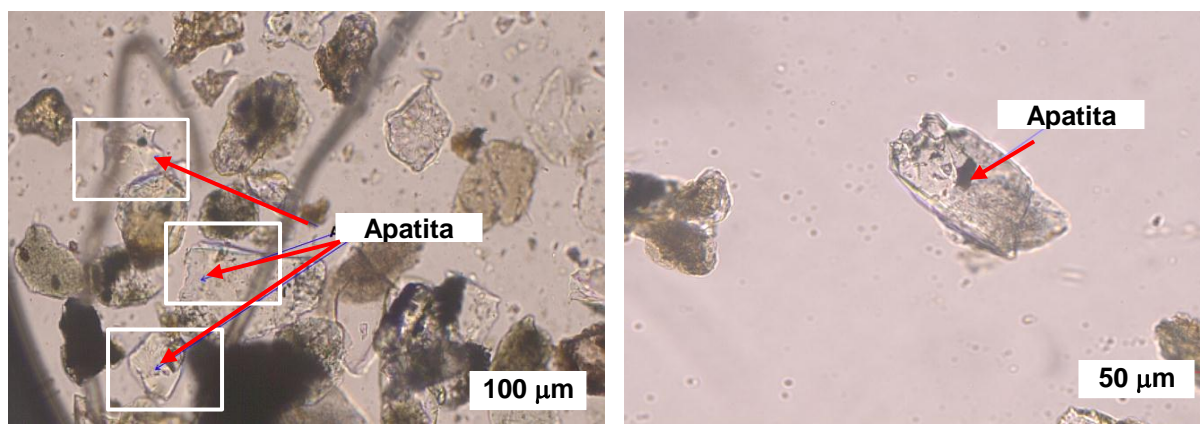


Figura 2. Microfotografía 2 Objetivo 20X y 40 X (Nicoles //).

La Tabla 2 muestra los resultados de los mejores resultados de las flotaciones realizadas con una limpieza (Ensayo 20) y dos limpiezas (Ensayo 30). Se observa que se requiere lograr una recuperación del 75% aproximadamente para luego realizar limpiezas sucesivas, para lograr elevar la ley del P_2O_5 . Sin embargo ambos ensayos demuestran que el colector utilizado demuestra baja selectividad a la apatita.

De acuerdo a la relación de $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5 < 0,08$ especificada [6], para roca fosfórica utilizada como fertilizante; para un contenido de 19,7% de P_2O_5 , la ley de Fe tendría que ser de 1,10% para un contenido de 1,576 % de Fe_2O_3 .

Tabla 2. Balance metalúrgico de los ensayos de flotación con una limpieza y con dos limpiezas

	ID	Peso %	P ₂ O ₅ %	Recuperación % P ₂ O ₅	Fe %	Recuperación % Fe
Ensayo 20	C	12,6	18,17	42,4	26,7	9,9
	M	38,2	5,51	38,9	33,06	37,0
	T	49,2	2,1	19,1	36,7	54,7
	F	100	5,20		31,00	
	ID	Peso %	P ₂ O ₅ %	Recuperación % P ₂ O ₅	Fe %	Recuperación % Fe
Ensayo 30	C	27.3	11.3	55.5	26.0	23.7
	M ₂	19.0	4.6	15.6	31.0	20.0
	M ₁	28.3	3.4	17.9	29.0	27.7
	T	25.3	2.4	10.9	33.0	28.0

Los resultados obtenidos en la Tabla 3 demuestran que en el concentrado de la flotación, hay un alto contenido de Fe en los productos magnéticos (M), en forma de magnetita. Por otra parte en el producto no magnético (N-M) se identifica un contenido del 31% de Fe. De acuerdo al análisis mineralógico (Figura 2), demuestra que hay un gran porcentaje de minerales transparente como clorita (chamosita), con un porcentaje de Fe del 22,58% en su estructura cristalina. Esto explicaría la dificultad para lograr una flotación selectiva de apatita.

Tabla 3. Resultados de los ensayos de separación magnéticos de los productos de flotación

Producto flotación	Productos	Peso %	P ₂ O ₅ %	Recuperación % P ₂ O ₅	Fe %	Recuperación % Fe
Concentrado	M	7,1	2,53	2,8	82,4	16,7
	N-M	92,9	6,63	97,2	31,3	83,3
Colas	M	12,3	1,75	4,8	80,2	20
	N-M	87,7	4,88	95,2	46,3	80

La separación magnética seguida de la flotación, permitiría bajar sólo un 82% de Fe presente en el concentrado de la flotación. Existe un 18% de Fe, que no corresponde a material magnético, lo que infiere que correspondería a otros minerales de ganga como chamosita [(Fe,Al,Mg,Mn)₆(SiAl)₄O₁₀(OH)₈], como así también podría ser Beraunite [(Fe²⁺,Fe³⁺)(PO₄)₄(OH)₅.4H₂O] [7].

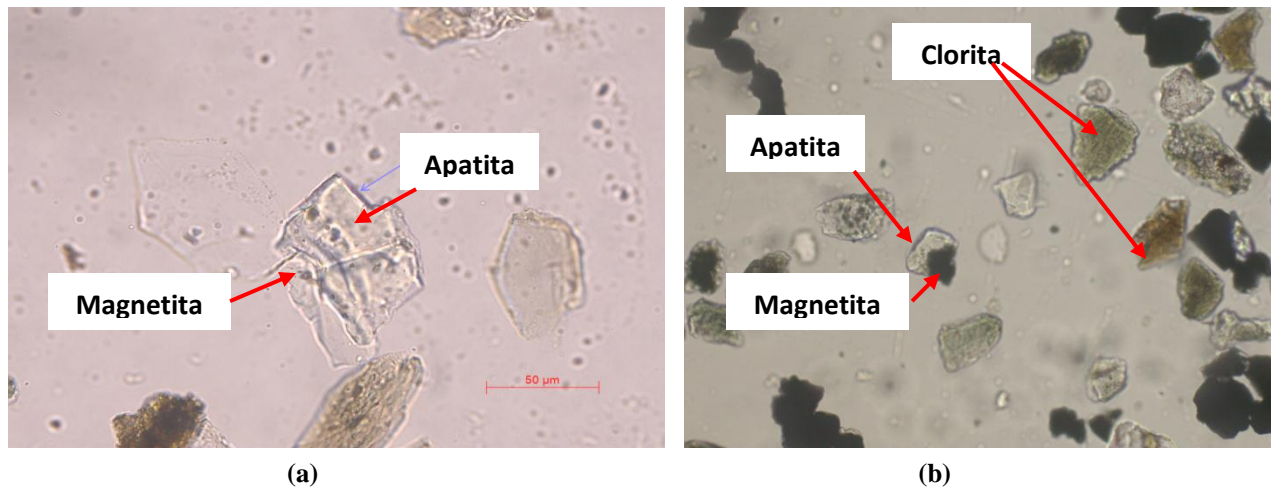


Figura 3. Microfotografía 2 Objetivo 40 X (Nicoles //). (a) Presenta aún Apatita con inclusiones de minerales opacos. (b) Presenta Apatita con inclusiones de magnetita y clorita libre.

CONCLUSIONES

El análisis granulométrico demuestra que el 50% de la muestra se encuentra en un tamaño menor a 40 µm. El análisis químico indica que hay un alto contenido de Fe (60%) en la clase [+170 -200].

La mineralogía demuestra que la apatita presenta oclusiones de minerales de hierro, lo cual indica la necesidad de reducir el mineral a un tamaño por debajo de 325# (45 µm).

El Colector Flotador S-2 utilizado en la flotación, presenta baja selectividad en cuanto a la especie de interés P_2O_5 . La ley alcanzada de P_2O_5 a través de dos limpiezas alcanza un contenido del 11%. Sin embargo no es posible bajar el contenido de Fe.

Se concluye que el producto obtenido no cumple la relación de $Fe_2O_3 / P_2O_5 < 0,08$ especificada, para roca fosfórica utilizada como fertilizante. Sin embargo esta metodología podría ser complementada con el ataque químico, con el fin de liberar completamente el Fe.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Benvindo da Luz y F. Freitas Lins. "Rochas & Minerais Industriais Usos e Especificações". Ed. CETEM-MCT Centro de Tecnología Mineral Ministério da Ciência e Tecnología Rio de Janeiro. 2005
2. U.S. Geological Survey. "Minerals Yearbook phosphate rock. US Bureau of Mines". Fertilizer Manual. Ed. Kurther Academic Publishers. 2011.
3. J. Domínguez, R. Aubrey. "Eliminación de fósforo por flotación del concentrado de magnetita". Informe Técnico interno CMP. 1981
4. L. Valderrama, J. Vergara, G. Lobos. "Recuperación de fósforo contenido en relaves de hierro". Actas del XIX ENTMME- Recife, Pernambuco. 2002.
5. L. Valderrama, Y. Faran, C. Leiva. "Aumento de la ley de fosfato mediante flotación". Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Atacama, n°19. Ed. Universidad de Atacama. 2005
6. R. Melgar. "Aptitud de rocas fosfóricas locales para fabricación de fertilizantes en Argentina". XVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Paraná, 21 de Julio de 2004.
7. J.C. Melgarejo. "Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada", Volumen 1 Universidad de Barcelon. Ed. Universitat Barcelona. 2003

ADSORCIÓN DE Cu^{2+} EN ORGANOARCILLA: EFECTO DEL SURFACTANTE

ADSORPTION OF Cu^{2+} ON ORGANOCCLAYS: SURFACTANT'S EFFECT

Fernández Morantes C.^{1/2 a}, Fernández Solarte A.M.¹, Curutchet G.², Torres Sánchez R.M.¹

¹ Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CIC-CONICET La Plata, Gonnet, Bs. As., Argentina. CP 1897.

² Lab. 3iA, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Bs. As., Argentina. CP 1650
E-mail: cesarsamo@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

El cobre (Cu) presente en aguas que provienen de distintas fuentes industriales, mineras y/o naturales, originan una problemática ambiental por sus altas concentraciones encontradas. La adsorción de metales pesados mediante arcillas montmorillonitas (Mt) ha mostrado ser un método eficiente y de bajo costo para su retención. La modificación con surfactantes catiónicos con diferente porcentaje respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de Mt para generar organo-arcillas (OMt) ha ampliado el rango de aplicación tecnológica.

Estudios previos [1] indicaron que Mt presenta mayor capacidad de adsorción de Cu^{2+} , respecto a Mt intercambiada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) al 50% (MH0,5) y al 100% (MH1) de CIC. En el presente trabajo se plantea evaluar los sitios de la Mt (superficie interna o externa) involucrados en la adsorción del Cu^{2+} , a pH 5, de dos concentraciones ($C_0 = 30$ y 6 ppm) de compararlos con los de las OMt elegidas, mediante análisis de DRX y medidas de potencial zeta, respectivamente.

El ensanchamiento del espaciado interlamilar de las muestras Mt y MH1 (en 0,25 y 0,12 nm, respectivamente) y la neutralización de cargas eléctricas superficiales negativas y aumento de positivas evidenció la adsorción del Cu^{2+} en ambas superficies.

Palabras Claves: Adsorción, montmorillonita, cobre, surfactante, organoarcilla.

ABSTRACT

The copper (Cu) present in water coming from different industrial, mining and/or natural sources, originated environmental issues its high concentrations found. The adsorption of heavy metals by montmorillonite clays (Mt) has shown to be an efficient and low cost method for retention. Different cationic surfactants loading respect to the cation exchange capacity (CEC) of Mt used to generate organo-clays (OMt) has expanded its range of technological application.

Previous studies [1] indicated that Mt has greater Cu^{2+} adsorption capacity, compared to that of Mt exchanged with hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) to 50% (MH0,5) and 100% (MH1) of CIC. The aim of this work is to evaluate the Mt's sites (inner or outer surface) involved in the Cu^{2+} adsorption, at pH 5 and two initial concentrations ($C_0 = 30$ and 6 ppm) and to compare the results to that of OMt samples by using XRD and zeta potential measurements.

The interlayer expansion of Mt and MH1 samples (0,25 and 0,12 nm, respectively), and neutralization of negative electric charges and positive charges increase, respectively, evidenced adsorption Cu^{2+} on both surfaces (inner and outer).

Keywords: Adsorption, montmorillonite, copper, surfactant, organoclay.

INTRODUCCIÓN

La contaminación generada por metales es un tema de interés científico debido a los daños ambientales que estos producen [2]. El cobre (Cu), es un metal de amplio uso y contaminante habitual de aguas residuales mineras e industriales. Por su fuerte tendencia a coordinarse con grupos sulfhidrilo, amino, imino, etc. presentes en proteínas tiene efectos adversos sobre los ecosistemas interfiriendo en sistemas enzimáticos clave en micro y macroorganismos, es fitotóxico y provoca graves problemas toxicológicos en animales superiores [3]. En la práctica distintos métodos de remediación de Cu^{2+} en solución, han sido utilizados con variada efectividad y costo, como la precipitación química, intercambio iónico, osmosis reversa, adsorción, etc. [5]. El método de adsorción, utilizando arcillas y sus modificaciones, muestra una alta efectividad, economía, y versatilidad, para la remoción de iones metálicos en medio acuoso [6]. Además de otras ventajas, su aplicabilidad a bajas concentraciones, utilidad para usar en *batch* o en proceso continuo, posibilidad de regeneración y reúso, favorece su aplicación tecnológica [5,6]. La modificación de arcillas con surfactantes catiónicos para generar organoarcillas, modifica las propiedades de la arcilla lo cual ha ampliado aún más su aplicación tecnológica. [1,4]

En trabajos previos [1], se realizaron las isotermas de adsorción de Cu^{2+} , a $\text{pH}=5$, en una montmorillonita (Mt) y dos órgano-montmorillonitas (OMt) intercambiadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) al 50 y 100 % respecto a la capacidad de intercambio catiónico de la Mt. En este trabajo se estudió la competencia por los sitios de adsorción superficiales (interno y externo) que produce la distinta cantidad de surfactante (HDTMA) intercambiado, en la adsorción de Cu^{2+} . Se utilizaron dos concentraciones iniciales de Cu^{2+} y los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X y medidas de potencial zeta, para identificar cambios estructurales (superficie interna), y cambios en las cargas eléctricas superficiales (superficie externa).

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó una arcilla Montmorillonita (Mt), proveniente de la Provincia de Rio Negro suministrada por Castiglioni Pes y Cia. El análisis mineralógico de Mt, indicó: Montmorillonita-Na (>99%) con cuarzo y feldespato como impurezas, y fórmula estructural $[(\text{Si}_{3,89}\text{Al}_{0,11})(\text{Al}_{1,43}\text{Fe}^{3+}_{0,28}\text{Mg}_{0,30})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{Na}^{+}_{0,41}$ [7]. La capacidad de intercambio catiónico (CIC), determinada por el método de Cu-trietilentetramino, fue de 0,825 mmol/g arcilla y la superficie específica externa de 34,0 m^2/g [4].

El Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr) y CuNO_3 (Sigma Aldrich Co.), fueron empleados para la obtención de órgano-montmorillonitas (OMt) y para la adsorción de Cu^{2+} , respectivamente.

La síntesis de las OMt fue realizada por el intercambio catiónico de los cationes iniciales (Na^+) con el surfactante HDTMABr, según [4], al 50% (MH0,5) y 100% (MH1) de la CIC de Mt.

Las adsorciones de Cu^{2+} se realizaron en sistema *batch*, a dos concentraciones iniciales (de mínima y máxima adsorción según resultados de las isotermas de trabajos previos [1], correspondientes a C_0 de 3 y 30 ppm, para Mt y MH0,5, y C_0 de 6 y 30 ppm, para MH1, con relación sólido/líquido de 2 g/L y pH 5 .

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizaron de forma orientada a humedad relativa ($\text{RH}=60\%$) en un difractómetro Bruker AXS D2 Phaser operado a 30 mA y 40 kV y

radiación $\text{CuK}\alpha$. Las condiciones de trabajo fueron: tamaño por paso de 0,04 y tiempo de conteo de 1 seg. por paso entre valores de 2θ de 3° y 12° .

Para la determinación de la movilidad electroforética se utilizó un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS, donde los valores de movilidad se transforman automáticamente a potencial zeta a través de la ecuación de Smoluchowski [8]. Las curvas del potencial zeta en función de pH, se generaron dispersando 40 mg de la muestra en 40 mL de $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$ como electrolito soporte. El pH de las muestras se ajustó mediante el agregado de gotas de HCl o KOH de diferente concentración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de DRX para Mt, antes y después de la adsorción de Cu^{2+} (menor y mayor adsorción de Cu^{2+} corresponde a 1,5 y 13 mg/g arcilla [1]), se muestran en la figura 1. Donde el espaciado interlamilar que caracteriza a Mt (d001) es de 1,24 nm y después de la adsorción de Cu^{2+} se observa el aumento de 0,25 nm y 0,19 nm, para la menor y mayor concentración de Cu^{2+} , respectivamente. Los perfiles asimétricos de los picos de difracción d001 muestran una distribución heterogénea en la intercapa, que puede ser asignada a los iones Na^+ y Cu^{2+} y sus distintas esferas de hidratación [9-12]. La deconvolución de estos picos evidenció que la relación de áreas se mantiene constante (3,81 y 4,17, para mayor y menor concentración de Cu^{2+} , respectivamente) independientemente de la concentración de Cu^{2+} .

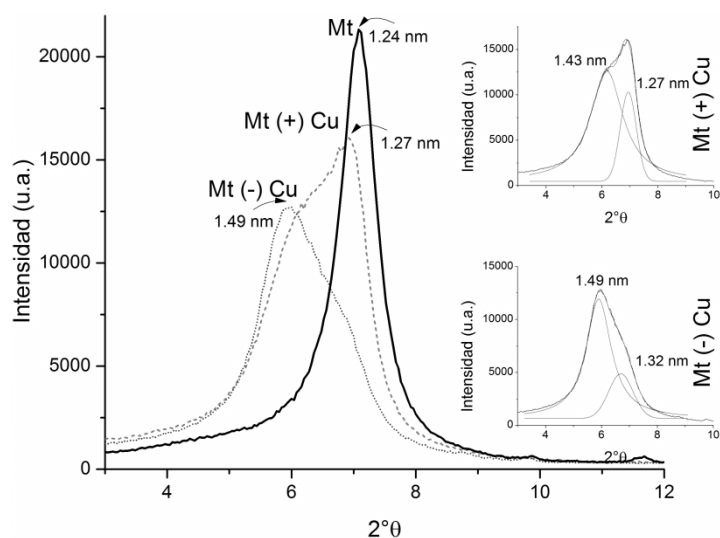


Figura 1. DRX de Mt, antes y después de la adsorción de Cu^{2+} a mayor (+) y menor (-) concentración.

En las muestras MH0,5 y MH1, (cuya adsorción de Cu^{2+} es 1,5 y 7 mg/g y 0,1 y 1 mg/g, respectivamente) el distinto porcentaje de HDTMA genera una expansión del espaciado basal (d 001), a 1,89 y 1,96 nm, respectivamente (Fig. 2 y 3). Teniendo en cuenta que la Mt deshidratada tiene valor de d 001 de 0,97 nm [4,13], el ensanchamiento de la intercapa producido para las muestras MH0,5 y MH1 fue de 0,92 y 0,99 nm, respectivamente, lo que permite un arreglo en forma de bicapa del surfactante [13].

El análisis de los difractogramas para las muestras MH0,5 (Fig. 2) y MH1 (Fig. 3), antes y después de la adsorción de Cu^{2+} , indican constancia del valor d001. Debido a la importante expansión de la intercapa generada por la presencia del HDTMA, la adsorción de Cu^{2+} en esta superficie (interna/intercapa) puede estar apantallada.

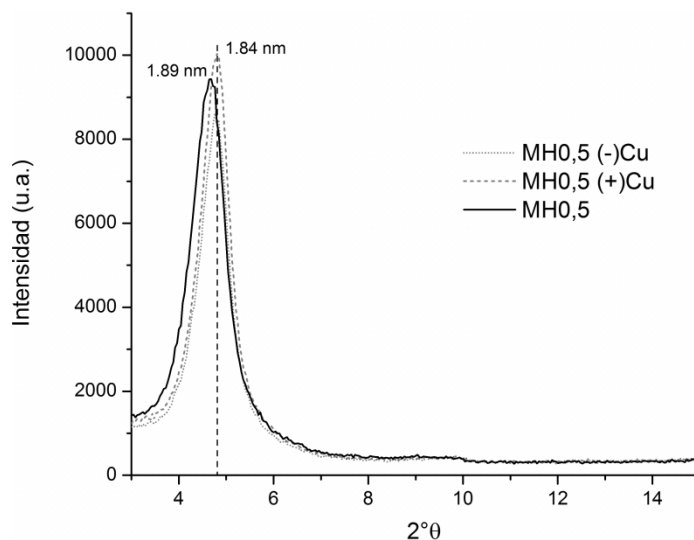


Figura 2. DRX de MH0,5, antes y después de la adsorción de Cu^{2+} a mayor (+) y menor (-) concentración.

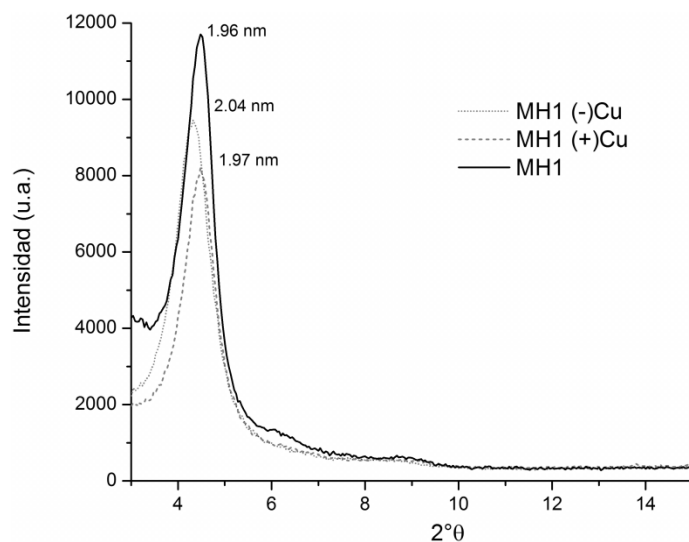


Figura 3. DRX de MH1, antes y después de la adsorción de Cu^{2+} a mayor (+) y menor (-) concentración.

Los potenciales zeta respecto del pH de todos los adsorbentes, antes y después de la adsorción de Cu^{2+} , se muestran en la figura 4. Para todos los adsorbentes (Mt, MH0,5 y MH1), la adsorción de Cu^{2+} generó una disminución de la carga superficial negativa con su contenido, en todo el rango de pH estudiado (Fig. 4), respecto de las muestras sin Cu^{2+} . Este comportamiento de neutralización de cargas sugiere una adsorción del catión Cu^{2+} en la superficie externa de los adsorbentes, especialmente para las muestras Mt y MH0,5, a pesar de la baja concentración de Cu^{2+} adsorbido, evidenciando la importante participación de dichos sitios de adsorción. Este último comportamiento podría favorecer su aplicación tecnológica como materiales bactericidas debido a la importante exposición del Cu^{2+} [14].

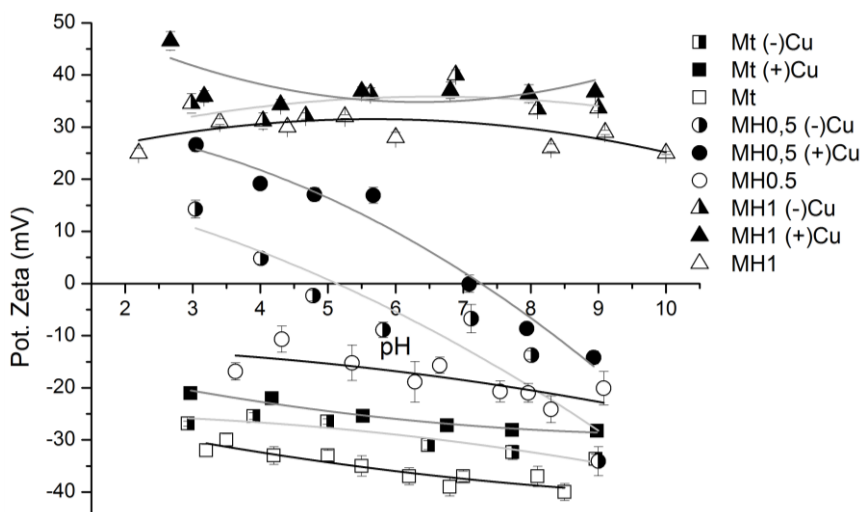


Figura 4. Potencial zeta de las muestras indicadas, antes y después de la adsorción de Cu^{2+} .

CONCLUSIONES

La caracterización por DRX y medidas de potencial zeta de Mt, MH0,5 y MH1, antes y después de distinta cantidad de Cu^{2+} adsorbido, permitieron identificar la participación en la misma de los sitios superficiales internos/intercapa o externos/bordes. En la Mt, la constancia en la relación de áreas de picos de reflexión, asignados a Cu^{2+} y Na^+ , con la distinta adsorción de Cu^{2+} , indica un parcial intercambio del Cu^{2+} en la superficie interna y los valores de potencial zeta también identifican su adsorción en la superficie externa. Las muestras MH0,5 y MH1, debido al ingreso del surfactante en la intercapa, no permite identificar la adsorción del Cu^{2+} . Mientras que los valores de potencial zeta, a pesar de la menor cantidad de Cu^{2+} respecto al de la muestra Mt, evidencian la preferencia de adsorción del Cu^{2+} significativamente para MH0,5 en la superficie externa.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación del PICT- ANPCyT 2011-2690. CFM agradece a CONICET por la beca doctoral.

REFERENCIAS

1. A. M. Fernández Solarte, R. M. Torres Sánchez y J. Maggi. "Adsorción de Cobre en solución Acuosa utilizando Nano-montmorillonitas". Enfoques Interdisciplinarios para la Sustentabilidad del Ambiente. Libro de Trabajos Completos: II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. SACyTA. 491-496. 2015.
2. C. Anyakora, T. Ehianeta, O. Umokoro. "Heavy metal levels in soils samples from highly industrialized Lagos environment". Afr. J. Environment. Sci Technol. 7, 917-924. 2013.
3. S. Caito, L. G. Costa and M. Aschner, "Toxicology of Metals, In Reference Module in Biomedical Sciences". Elsevier. ISBN 9780128012383. 2014
4. M. Gamba, M. Flores, et al. "Comparison of Imazalil Removal onto Mt and Nano-Mt and Adsorption Surface. Sites Involved". I&EC. 54, 1529-1538. 2015.
5. Q. Gao, X. Qiaoqin, L. Haibo, C. Tianhu, X. Jingjing, L. Hongwei. "Removal of Cu(II) from aqueous solutions using dolomite-palygorskite clay: Performance and mechanisms", Applied Clay Science. 118; 107-115. 2015

6. K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta. "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*. 140, Issue 2; 114-131. 2008.
7. A. P. Magnoli, L. Tallone, C. A. R. Rosa, et. al. "Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin", *Appl. Clay Sci.* 40; 63–71. 2008
8. E. M. Pecini and J. M. Avena. "Measuring the Isoelectric Point of the Edges of Clay Mineral Particles: The Case of Montmorillonite", *Langmuir*. 29; 14926-14934. 2013.
9. R. Chalghaf, W. Oueslati, M. Ammar, H. B. Rhaïem, A. B. H. Amara. "Effect of an "in situ" hydrous strain on the ionic exchange process of dioctahedral smectite: Case of solution containing (Cu²⁺, Co²⁺) cations", *Applied Surface Science*. 258, Issue 22, 9032-9040. 2012
10. W. Oueslati, H. Ben Rhaïem, A. Ben Haj Amara. "XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations", *Desalination*, 271, 1–3; 139-149. 2011.
11. W. Oueslati, H.B. Rhaïem, A.B.H. Amara. "Effect of relative humidity constraint on the metal exchanged montmorillonite performance: An XRD profile modeling approach", *Applied Surface Science*, 261; 396-404. 2012
12. E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, and V. A. Drits. "Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties", *American Mineralogist*, 90; 1358–1374. 2005
13. A. E. Bianchi, M. Fernández, M. Pantanetti, R. Viña, I. Torriani, R. M. Torres Sánchez, G. Punte, "ODTMA⁺ and HDTMA⁺ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge", *App. Clay Science*, Volumes 83–84, Pages 280-28. 2013.
14. K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, O. Kozák. "Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites", *Applied Clay Science*. 53; 642-645. 2011.

DESORCIÓN, FLOCULACIÓN Y FILTRACIÓN EN COLUMNA DE METIL-TIOFANATO ADSORBIDO EN NANO-MONTMORILLONITAS.

DESORPTION, FLOCCULATION AND COLUMN FILTRATION OF ADSORBED THIOPHANATE METHYL ON NANO-MONTMORILLONITES.

Manuel Flores^{1a}, Tomás Undabeytia², Esmeralda Morillo², Rosa M. Torres Sánchez^{1b}

¹CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, Gonnet, Argentina.

²IRNAS-CSIC, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, España.

^amflores@cetmic.unlp.edu.ar, ^brosa.torres@gmail.com

RESUMEN

Metil-tiofanato (TM) es un fungicida sistémico perteneciente a la familia de los benzimidazoles, con actividad protectora y curativa contra un amplio espectro de enfermedades en frutas, verduras y otros cultivos. TM suele emplearse junto a otros fungicidas en el tratamiento post-cosecha en la industria frutícola. En estudios previos, se evidenció la variación de la capacidad de adsorción de distintos fungicidas empleando montmorillonita (Mt) y nano-montmorillonitas (NMts). En este trabajo se propone estudiar la adsorción-desorción de TM empleando una Mt nacional y dos NMts intercambiadas con bromuro de didodecildimetilamonio (DMt150) (150% respecto de la capacidad de intercambio catiónico, CIC) y bromuro de octadeciltrimetilamonio (OMt149) (149% de la CIC). Para evaluar posibles aplicaciones tecnológicas, se realizó un estudio de floculación de las NMts con el fungicida adsorbido por medida de la turbidez y estudios de filtración en columna. Se encontró que las adsorciones de TM siguen el orden: DMt150>OMt149>Mt y que la desorción en todos los casos fue casi nula. El estudio de la floculación mostró, para ambas NMts, una disminución de la turbidez relativa respecto del TM comercial, lográndose un mínimo para la relación sólido-líquido de 0.5 g/L. La filtración a través de una columna (arena con 2% de DMt150), mostró una rápida y efectiva remoción del TM. Estos resultados suponen una mejora para la aplicación tecnológica en recuperación de aguas contaminadas con TM de plantas de empaque tanto en sistema batch como en columna.

Palabras Clave: Metil-tiofanato, Nano-montmorillonita, Desorción, Floculación.

ABSTRACT

Thiophanate-methyl (TM) is a systemic fungicide belonging to the family of benzimidazoles with protective and curative activity against a broad spectrum of diseases in fruit, vegetables and other crops. TM is often used together with other fungicides in post-harvest treatment in the fruit industry. In previous studies, variations in adsorption capacity for different fungicides using montmorillonite (Mt) and nano-montmorillonites (NMts) were evidenced. This work aims at studying the adsorption-desorption of TM using a national Mt and two NMts exchanged with didodecyldimethylammonium bromide (DMt150) (150% from the cation exchange capacity, CEC) and octadecyltrimethylammonium bromide (OMt149) (149% of the CEC). Furthermore, a flocculation study of NMts with the fungicide adsorbed by turbidity measurements and column filtration studies were done to evaluate potential technological applications. It was found that TM adsorption followed the order:

DMt150>OMt149>Mt and desorption in all cases was almost nil. The flocculation study showed a decrease of turbidity for both NMts with respect to the TM commercial formulation, achieving a minimum for the solid-liquid ratio of 0.5 g/L. Filtration through a column made of a mixture of sand with 2% DMt150 showed rapid and effective removal of TM. These results are an improved technological application in the recovery of contaminated water of TM in packing plants.

Keywords: Thiophanate-methyl, Nano-montmorillonite, Desorption, Flocculation.

INTRODUCCIÓN

Los minerales de arcilla, y en particular las montmorillonitas (Mt) (figura 1), presentan gran capacidad de adsorción debido a su estructura laminar compuesta por tetraedros de silicio y octaedros de aluminio y a la presencia de cationes interlaminares, que se encuentran compensando las cargas generadas por sustituciones isomórficas. Estos cationes inorgánicos son intercambiables por cationes orgánicos, tales como las sales de amonio cuaternario, obteniéndose así las denominadas nano-montmorillonitas (NMts). Las NMts presentan mayor carácter hidrofóbico que la Mt lo cual permite una mayor capacidad de adsorción de compuestos orgánicos tales como los plaguicidas [1,2,3].

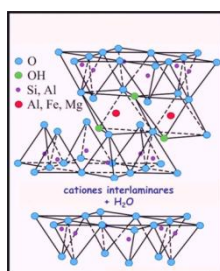


Figura 1. Estructura cristalina de la montmorillonita

El metil-tiofanato (TM, figura 2 C) es un fungicida sistémico perteneciente a la familia de los benzimidazoles, con actividad protectora y curativa contra un amplio espectro de enfermedades en frutas, verduras y otros cultivos [4]. Este fungicida suele emplearse en conjunto con otros (tiabendazol, pirimetanil, etc.) en el tratamiento post-cosecha de frutas de pepita. Es potencialmente tóxico para la vida acuática [4] por lo que resulta necesario un tratamiento previo de las aguas residuales de la industria frutícola, para su disposición en los cursos de agua naturales.

En este trabajo se propone estudiar la adsorción-desorción de TM empleando una Mt nacional y dos NMts intercambiadas con bromuros de octadeciltrimetilamonio (OMt149) (149% respecto de la capacidad de intercambio catiónico, CIC) y didodecildimetilamonio (DMt150) (150% de la CIC) (figura 2 A y B, respectivamente). Además, se realizó un estudio de floculación de las NMts con el fungicida adsorbido por medida de la turbidez y estudios de filtración en columna, con la finalidad de evaluar posibles aplicaciones tecnológicas.

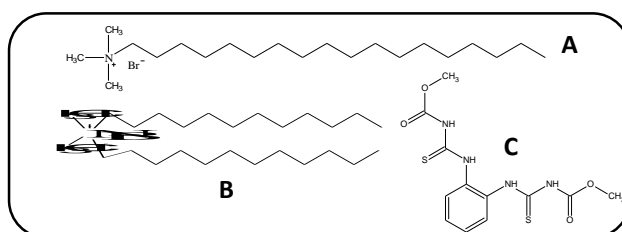


Figura 2. Estructura molecular de los surfactantes y fungicida empleado.

PARTE EXPERIMENTAL

Adsorción-desorción de TM

Para realizar las isotermas de adsorción se empleó, en todos los casos, una concentración de 1g Mt/L (teniendo en cuenta el contenido orgánico determinado mediante análisis elemental de carbono para el caso de las NMts), un rango de concentración de TM de 1-20 mg/L, agitación durante 3 hs., a temperatura ambiente y se cuantificó el TM en el sobrenadante por HPLC-UV. Las desorciones fueron realizadas sobre 3 concentraciones diferentes de TM (1, 10 y 20 mg/L) inmediatamente después de la adsorción, retirando la mitad del volumen del sobrenadante después de centrifugación y reemplazando ese volumen por agua. Las suspensiones obtenidas se agitaron nuevamente por 3 hs., se analizó el sobrenadante y se reemplazó el volumen nuevamente por agua. Este procedimiento fue realizado 3 veces para obtener desorciones sucesivas

Estudios de floculación en sistemas batch

Se empleó una concentración constante de TM de 25 mg/L (a partir de su formulado comercial denominado ENOVIT METIL 70%) variándose la relación sólido-líquido desde 0,1 a 5 g/L. Se agitó la mezcla durante 20 min. y luego se dejó en reposo por 5 min. La turbidez relativa del sobrenadante se determinó empleando un turbidímetro (Turbiquant 1500IR). El sobrenadante también fue cuantificado mediante HPLC-UV.

Estudios de filtración en columna

Se empleó una concentración de ENOVIT de 5 mg/L, la cual se adsorbió en una columna rellena con arena + 2% de DMt150 a una velocidad de 10 mL/min, hasta saturación de la columna. La evolución de la adsorción en el tiempo se determinó midiendo la concentración de TM en el efluente por HPLC-UV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adsorción-desorción de TM

En la figura 3 se muestran las isotermas de adsorción de TM sobre Mt, DMt150 y OMt149. La cantidad adsorbida (C_{Ads}) se obtuvo por diferencia entre la concentración inicial (C_i) y la concentración en equilibrio (C_{eq}), tal como se expresa en la ecuación 1.

$$C_{Ads} = C_i - C_{eq} \quad (1)$$

Las isotermas de adsorción indican un aumento importante de la misma para las muestras DMt150 y OMt149 respecto de Mt, siendo la adsorción en DMt150 mayor que en OMt149.

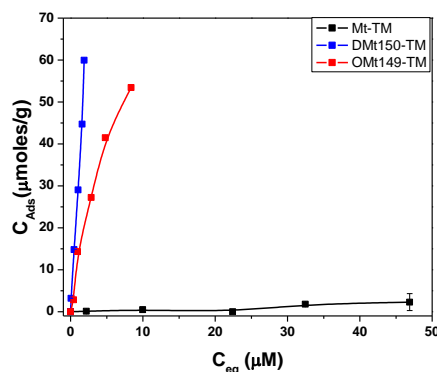


Figura 3. Isotermas de adsorción de TM en las muestras indicadas.

Los valores de adsorción obtenidos coinciden con el aumento en la capacidad de adsorción de moléculas orgánicas en arcillas modificadas con surfactantes [1,2,3]. Este comportamiento

se ha basado en el mecanismo de partición que ocurre entre el adsorbato y la fracción orgánica de las NMts [5,6].

Las desorciones de TM fueron estudiadas a partir del comportamiento de histéresis, dado por el coeficiente de histéresis (H) [7,8]. Este parámetro fue calculado a partir de la ecuación 2.

$$H = \frac{1/n_a}{1/n_d} \quad (2)$$

donde $1/n_a$ y $1/n_d$ son parámetros obtenidos del ajuste de Freundlich en la isoterma de adsorción y desorción, respectivamente. En la tabla 1 se muestran los % de desorción (D) y los H obtenidos. Valores de H cercanos a 1 indican una reversibilidad en el proceso de adsorción, mientras que procesos irreversibles son indicados por valores $\gg 1$.

Tabla 1. Porcentajes de desorción (D) y Coeficientes de histéresis (H) para las muestras indicadas.

Muestra	D (%)			H		
	1 ppm	10 ppm	20 ppm	1 ppm	10 ppm	20 ppm
Mt	-	-	-	-	-	-
DMt 150	0.9 ± 0.2	2.4 ± 0.2	3.9 ± 0.5	219.0 ± 24.1	27.6 ± 5.4	4.2 ± 1.1
OMt 149	14.6 ± 4.3	10.1 ± 3.9	5.8 ± 1.7	16.0 ± 3.5	5.6 ± 1.3	13.8 ± 2.4

Los resultados obtenidos (Tabla 1) indican que la adsorción de TM en las NMts es un proceso prácticamente irreversible (bajos D y altos H). Ésta irreversibilidad es más importante en DMt150 que en OMt149, sobre todo a bajas concentraciones adsorbidas de TM. Dicho comportamiento indicaría que el TM se encuentra más fuertemente adsorbido en DMt150 que en OMt149, principalmente a bajas concentraciones, coincidiendo con lo encontrado para la desorción de norflurazón en suelos con alto contenido en materia orgánica por Morillo et al. (2004) [7]. Mt presentó muy baja adsorción y por ende casi nula desorción.

La irreversibilidad encontrada permitiría la aplicación de estas NMts en sistemas continuos (filtración en columna por ejemplo) para la retención de TM.

Estudios de floculación en sistemas batch

El estudio en sistema batch de la floculación de las NMts en presencia del TM comercial mostró, para ambas NMts, una disminución de la turbidez relativa al formulado comercial de TM, lográndose un mínimo de floculación para la relación sólido-líquido de 0,5 g/L (figura 4). Esta rápida y efectiva floculación plantea su posibilidad de aplicación tecnológica, ya que facilita la separación del fungicida como complejo sólido luego del tratamiento con las NMts.

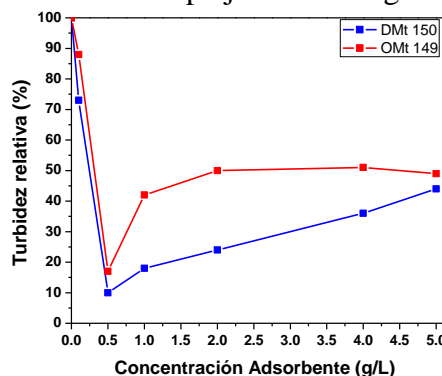


Figura 4. Turbidez relativa de TM en función de la concentración de adsorbente para las muestras indicadas.

La mayor capacidad de adsorción de TM encontrada para la misma relación sólido-líquido (0,5 g/L), indica una mayor eficacia con menor cantidad de adsorbente (figura 5).

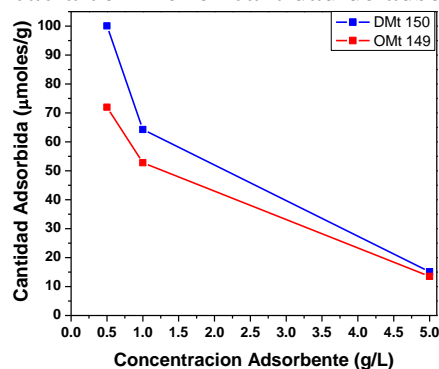


Figura 5. Cantidad adsorbida de TM en función de la concentración de adsorbente para las muestras indicadas.

Estudios de filtración en columna

La figura 6 muestra el porcentaje de remoción de TM en función de su volumen filtrado en la muestra DMt150, que evidenció la mayor capacidad de adsorción entre los adsorbentes analizados. En particular, la muestra Mt además de su mínima adsorción, su capacidad de hinchamiento es también un factor negativo para su utilización en columna.

Se observó que en los primeros 4 L se logró remover aproximadamente el 90%, logrando la saturación de la columna con 12 L de suspensión.

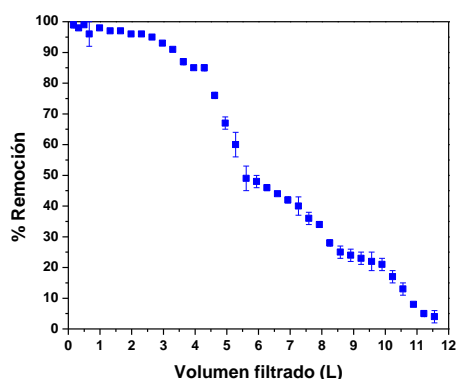


Figura 6. Remoción de TM (%) en función del volumen filtrado (L) empleando una columna de arena+ 2% DMt150.

Los resultados encontrados indican una alta eficiencia de las columnas preparadas con DMt 150 en la remoción de TM desde su formulado comercial.

CONCLUSIÓN

En este trabajo se evidenció una importante adsorción de TM empleando NMts respecto a la casi nula adsorción encontrada en la Mt. Los estudios de desorción indicaron una baja desorción de TM en las NMts, lo cual brinda la posibilidad de emplear estos adsorbentes en sistemas en columna además de batch.

Los resultados encontrados suponen una mejora desde el punto de vista de la aplicación tecnológica para la recuperación de aguas contaminadas con TM en plantas de empaquetamiento tanto en sistemas batch, mediante una rápida y efectiva floculación del fungicida junto a las NMts, como en columna, mediante filtración de TM a través de un relleno constituido con un bajo porcentaje de NMt (2%).

REFERENCIAS

1. Undabeytia, T., Nir, S., Rubin, B. “Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 4767–4773. 2000.
2. Kovacević, D., Lemić, J., Damjanović, M., Petronijević, R., Janačković, D., Stanić, T. “Fenitrothion adsorption – desorption on organo – minerals”. *Applied Clay Science* 52, 109–114. 2011.
3. Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., Torres Sánchez, R. M. “Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 54, 1529–1538. 2015.
4. PPDB: Pesticide Properties DataBase; University of Hertfordshire: Hatfield, Hertfordshire, UK, 2011; <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/640.htm>.
5. Baglieri, A., Borzì, D., Abbate, C., Nègre, M., Gennari, M. “Removal of fenhexamid and pyrimethanil from aqueous solutions by clays and organoclays”. *Journal of Environmental Science and Health Part B*. 44, 220–225. 2009.
6. Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., Sanchez-Camazano, M. “Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity”. *Applied Clay Science* 31, 216– 228. 2006.
7. Morillo, E., Undabeytia, T., Cabrera, A., Villaverde, J. Maqueda, C. “Effect of Soil Type on Adsorption-Desorption, Mobility, and Activity of the Herbicide Norflurazon”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 884-890. 2004.
8. Undabeytia, T., Recio, E., Maqueda, C., Sánchez-Verdejo, T., Balek, V. “Slow diuron release formulations based on clay–phosphatidylcholine complexes”. *Applied Clay Science*. 55, 53–61. 2012.

MINERALOGICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF HEAVY MINERALS FROM LUIS CORREIA BEACH SAND, PIAUI, BRAZIL

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y QUÍMICA DE LOS MINERALES PESADOS DE LAS ARENAS DE LUIS CORREIA, PIAUI, BRASIL

Gonçalves, C. C.¹, Braga, P. F. A.¹

¹ Centro de Tecnologia Mineral CETEM, Av. Pedro Calmon, 900, Cid. Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro, Brazil.
ccgoncalves@cetem.gov.br

ABSTRACT

The Brazilian coastal has variable concentrations of heavy minerals, especially viable economic deposits of iron oxides, ilmenite, rutile, monazite and zircon. The presence of heavy minerals in Luis Correia region dates from 70-80s, but, there are no studies about the heavy minerals from there, or they are not significantly developed, being restricted to private reports. Thus, it was recognized the necessity of a previous chemical and mineralogical characterization of it. Two samples were characterized individually and all stages were controlled with elementary chemical analysis by X-Ray fluorescence spectrometry and mineralogical analysis by X-Ray diffraction. The heavy liquid separation products were also characterized using the scanning electron microscope. The samples are composed of quartz, albite, microcline, kyanite, actinolite, staurolite, rutile, ilmenite, zircon, epidote, goethite, hematite, magnetite, pyrite and monazite. It is notable the siliceous presence in the coarse fractions and the elements such as Ti, Zr, REE and P in the finer. So for both samples, the heavy minerals are in the undersize of 150 μm . About the shaking table concentrated (heavy) and after the heavy liquid separation, 52,0% of sample 1 is composed of heavy minerals and for sample 2 this value is 83,2%. The principal element concentrated in the sink fraction was the titanium (TiO_2). The samples demonstrated a similar behavior during the magnetic separation, and it was observe the considerable material recovery in 0,675 T.

Keywords: characterization, heavy minerals, X-rays diffraction, X-rays fluorescence, scanning electron microscope.

RESUMEN

El litoral brasileño tiene concentraciones variables de minerales pesados, especialmente los depósitos viables de óxidos de hierro, ilmenita, rutilo, monacita y circón. La presencia de minerales pesados en la región de Luis Correia data de 70-80, sin embargo no hay estudios sobre los minerales pesados en esa región o no se han desarrollado significativamente, siendo restringido a los informes privados. De este modo, se reconoció la necesidad de una caracterización química y mineralógica de la misma. Dos muestras se caracterizaron individualmente y todas las etapas se controlan con el análisis químico elemental por fluorescencia de X-Ray y análisis mineralógico por difracción de rayos X. Los productos de separación líquido denso también se caracterizaron usando el microscopio electrónico de barrido. Las muestras se componen de cuarzo, albita, microclino, cianita, actinolita, estaurolita, rutilo, ilmenita, circón, epidota, goethita, hematita, magnetita, piritita y monacita. Es notable la presencia de sílicea en las fracciones gruesas y los elementos tales como Ti, Zr,

REE y P en el más fino. Así que para ambas muestras, los minerales pesados son en la medida inferior de 150 micras. Sobre la mesa vibratoria concentrada (pesado) y después de la separación líquido denso, 52,0% de la muestra 1 se compone de minerales pesados y para la muestra 2 este valor es 83,2%. El elemento principal se concentra en la fracción densa fue el titanio (TiO_2). Las muestras demostraron un comportamiento similar durante la separación magnética, y fue observada la considerable recuperación de material en 0,675 T.

Palabras Clave: caracterización, minerales pesados, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido.

INTRODUCTION

The Brazilian coastal has variable concentrations of heavy minerals (HM), especially viable economic deposits of iron oxides, ilmenite, rutile, monazite and zircon. As India, South Africa, Thailand and Sri Lanka, in Brazil, the monazite, rare earth elements bearing mineral, occurs in beach sands with others heavy minerals [1]. Normally, the HM are characterized using equipment of gravity separation [2], magnetic separation [3] and dense liquids tests[4]. Considering the economic importance of HM, the Brazil used to produce Rare Earth Elements (REE) concentrate and low purity cerium oxide [5], from beach sands in Buena Plant.

The presence of HM in Luis Correia region dates from 70-80s. The Samitre Company researched deeper this occurrence and classified it as a medium deposit, which studies demonstrated a reserve of approximately 1.500.000 tons of heavy minerals [6]. In the geological Piauí province map [7], elaborated by the Brazilian Mineral Resources Company (CPRM Brazilian Geological Service), Government of Piauí and Brazilian Department of Mines and Energy, the Luis Correia district is classified as coastal deposits (fine sand and moving dunes) and paleodunes (selected quartz or quartz-feldspar sands) formed during the Quaternary Period. Studies made to determine the sand textural variation of Luis Correia beach, also mention the presence of heavy minerals there [8]. Meanwhile, there are no studies about the HM from Luis Correia (Figure 1) and their economic uses, or they are not significantly developed, being restricted to private reports. Thus, it was recognized the necessity of a previous chemical and mineralogical characterization of it.



Figure 1. Sample localizations.

EXPERIMENTAL

Two samples were chosen considering the occurrence of HM in Luís Correia district reported in other works [5]. They were collected in surface with paddles (material mass: 30 kg of sample 1 and 13 kg of sample 2). Then, they were characterized individually according to the following steps (Figure 1). All stages were controlled with elementary chemical analysis by X-Ray fluorescence spectrometry (Panalytical Axios Max Rh emission) and mineralogical analysis by X-Ray diffraction (D4 Endeavor Co emission).

- 1) Washing (for salt removing), drying, homogenizing and quartering;
- 2) Granulometric distribution analysis (425, 300, 212, 150, 106, 75, 53 and 45 μm apertures);
- 3) Material pre-concentration using shaking table (Super Duty Diagonal Deck Concentrating Table Deister Concentrator Company) with feed rate of 20,2 kg/h for sample 1 and 31,5 kg/h for sample 2, side tilt of 15 mm/m (fine sand) during 8 minutes;
- 4) Heavy liquid separation with methylene iodide (specific gravity 3,32) due the low volume of sample and aiming to completely eliminate the rest of light minerals from the mentioned pre-concentration above;
- 5) Characterization of heavy liquid separation products using the scanning electron microscope (Hitachi TM 3030 Plus Tabletop Microscope);
- 6) Magnetic separation of methylene iodide products using Frantz mineral separator (model L-1 Isodynamics forward slopes 15°), field magnetic intensities of 0,150; 0,450; 0,675; 0,950 and 1,300 T.

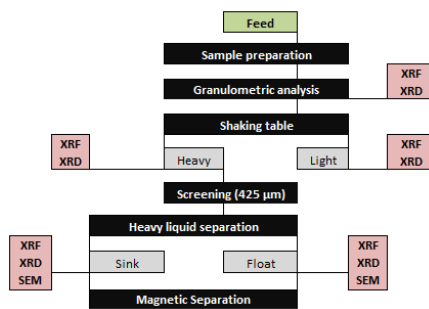


Figure 2. Characterization flowsheet.

RESULTS AND DISCUSSIONS

According to the granulometric distributions, the d_{80} of sample 1 is 180 μm and 400 μm for sample 2. It was observed for sample 1 a more uniform and finer particle size. The chemical analyses of raw materials are in the Table 1 and it is possible to see the higher content of Zr, Ti, REE, P and Fe in sample 2 than sample 1.

Table 1. Raw material elementary chemical composition and XRD results.

Sample	Content (%)						Minerals - XRD results
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	REE+ P ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	
1	88,5	1,4	5,0	< 0,1	0,4	1,5	quartz and rutile
2	78,2	2,2	2,3	0,2	1,1	2,6	quartz and staurolite

The elementary chemical composition for every size fractions is given in the Figure 3.

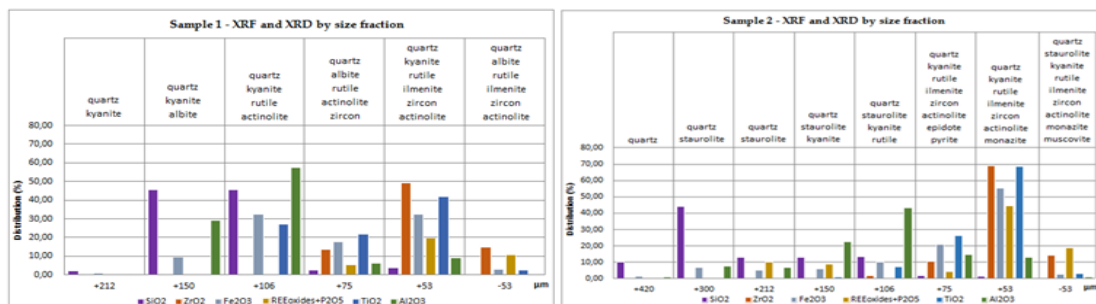


Figure 3. Elementary chemical composition and mineralogical composition by size fraction.

Due to the significant samples amount of quartz it was made the material pre-concentration using shaking table (Table 2). For sample 1, the recovery (heavy) was 9,3%, and for sample 2, 8,9% by weight. It is remarkable the content increase of P₂O₅ in heavy fractions and the inexistence of ZrO₂ and TiO₂ in light fractions (shaking table tailing).

Table 2. Shaking table products elementary chemical analysis.

Sample	Content (%)					
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	REE+P ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂
1 heavy	41,1	12,9	15,1	0,5	4,4	18,8
1 light	90,7	0,5	5,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
2 heavy	22,7	19,6	8,7	2,3	10,4	29,6
2 light	81,4	0,6	2,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

After the heavy liquid separation, the heavy fraction of the shaking table for sample 1 is composed of 52,0% of HM and for sample 2 is 83,2%, by weight. This difference would be related with the granulometric distribution of samples; whereby the material of sample 1 is finer, the HM particles could be compacted with themselves or electrostatic adhered on the surfaces of other coarse mineral particles, and then sent to the float portion. The TiO₂ and Fe₂O₃ are largely concentrated in the sink fraction as well as the ZrO₂ (Table 3).

Table 3. Elementary chemical analysis of heavy liquid separation products.

Sample	Content (%)					
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	REE+P ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂
1 sink	15,8	21,5	13,7	1,0	9,3	33,8
1 float	81,0	3,6	8,4	< 0,1	0,14	0,78
2 sink	12,4	23,6	7,5	2,9	13,9	35,3
2 float	76,6	3,0	6,7	0,1	0,29	0,73

The principal minerals of the shaking table and heavy liquid separation, identified by XRD, are in Figure 4.

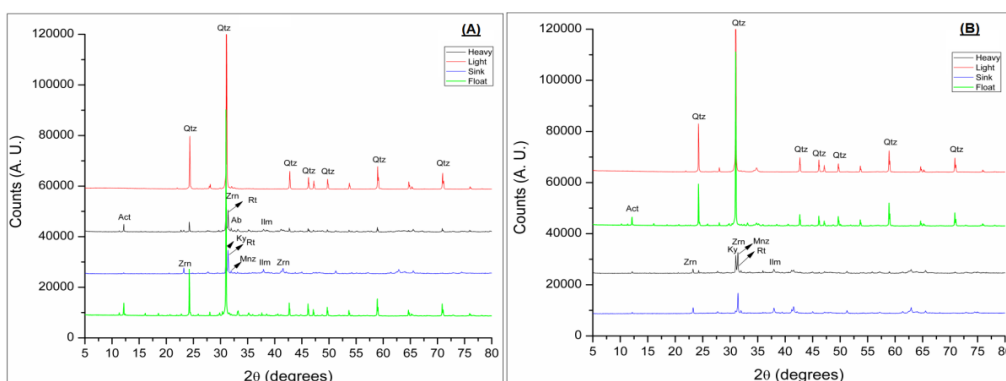


Figure 4. Shaking table and heavy liquid separation products mineralogical composition for sample 1 (A) and sample 2 (B).

Specifically, for sample 1 the compositions, by stage, are: heavy (quartz, actinolite, zircon, rutile, ilmenite and monazite); light (quartz); sink (kyanite, rutile, zircon, actinolite, monazite and ilmenite); and float (quartz, actinolite and rutile). For sample 2: heavy (quartz, actinolite, zircon, rutile, ilmenite and albite); light (quartz); sink (kyanite, rutile, zircon, monazite and ilmenite); and float (quartz and actinolite). In this step it was possible to identify minerals as albite and microcline (orthoclase) in the light fractions and goethite and hematite in the heavy fractions; probably, others feldspars are present in the samples but its identification by XRD is complex due the short difference between their interplanar spacing.

In Figure 5.A it is possible to see an appreciate amount of quartz (Qtz), amphiboles (Amp) and zircon (Zrn) grains; the quartz grains occur mostly as subrounded. Figure 5.B shows many ilmenite (Ilm) grains, ilmenite with quartz, zircon and feldspar inclusions, kyanite (Ky), and zircon with quartz inclusions; the grain shapes are variables. The float fraction of sample 2 (Figure 5.C) is composed of quartz grains, sometimes with zircon inclusions; a starfish fragment was also found.

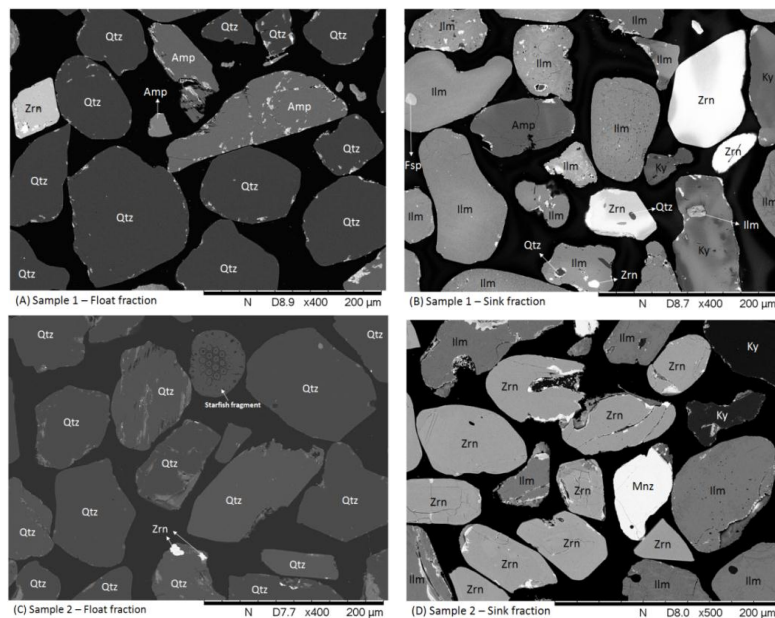


Figure 5. SEM images of heavy liquid separation products. *Note: the grains' boundaries have gold inside their fractures and pores due their first metallization.*

Prismatic and rounded zircons were found in the sink fraction of sample 2 (Figure 5.D) as ilmenite, monazite (Mnz) and kyanite; in this portion the ilmenite and the zircon are very fractured and sometimes altered.

The sample magnetic susceptibilities (sink portion) are given in the Figure 6. They have a similar behavior, and it was observed the considerable material recovery in 0,675 T. In coastal deposits this magnetic minerals are magnetite, ilmenite, and some specimens of garnets, xenotime, epidote, and tourmalines [10].

Finally, the true densities of the heavy liquid separation products are very important during the ore characterization process, which the beneficiation process is by gravity concentration, not only for the mineralogical analyses quality control, but also in terms of concentration criterion (CC). The CC gives the first information about the mineral species separation difficulty/facility [9]. The sink fraction of sample 1 have a specific gravity (SG) of 4,17 and sample 2 to 4,36; for the float fractions the SG values are 2,83 and 2,81 for sample 1 and 2, respectively.

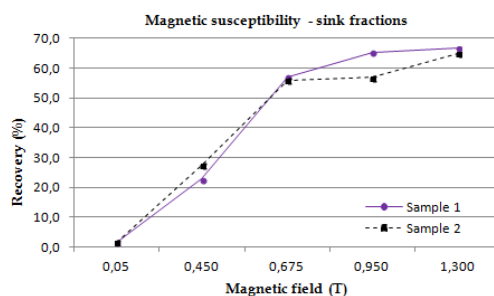


Figure 6. Magnetic susceptibility of sink fractions.

CONCLUSIONS

According to the preliminaries XRD results the samples are composed of quartz, albite, microcline, kyanite, actinolite, staurolite, rutile, ilmenite, zircon, epidote, goethite, hematite, magnetite, pyrite and monazite. The sample 2 contains also muscovite and the higher content of monazite. The heavy liquid separation concentrated, by weight, for sample 1 52,0% of HM, and for sample 2, 83,2%. The principal element concentrated was the titanium (TiO_2) in the sink fraction, being 33,8% for sample 1 and 35,3% of sample 2 composition. About the magnetic separation, the samples have almost the same magnetic, and the more considerable material recovery is at 0,675 T. The SG of sample 1 sink fraction is 4,17 and of sample 2 is 4,36 g/cm^3 ; the float fractions the SG are 2,83 and 2,81 g/cm^3 for sample 1 and 2, respectively.

REFERENCES

1. R. H. P. Andrade. "Terras Raras". Sumário Mineral 2014. 114-116. 2014.
2. G. Carcangiu et al. The heavy minerals of some coastal sand deposits in Southwest Sardinia. Application of electron microanalysis and beneficiation tests. *Ore Geology Reviews*, 6 (91), 365-380, 1991.
3. T Laxmi, S.S. Srikant, D.S. Rao, R.B. Rao. Beneficiation studies on recovery and in-depth characterization of ilmenite from red sediments of badlands topography of Ganjam District, Odisha, India. *International Journal of Mining Science and Technology*, 23 (13), 725-731, 2013.
4. L. Reyneke and W.G. Van Der Westhuizen, Characterization of a heavy mineral-bearing sample from India and the relevance of intrinsic mineralogical features to mineral beneficiation. *Minerals Engineering*, 12 (01), 1589-1600, 2001.
5. P. C. Sousa Filho, O. A. Serra. "Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas". *Química Nova*. 37; 753-760. 2014.
6. A. M. Moraes. "Diagnósticos e diretrizes para o setor mineral no estado do Piauí". Prodepi. 2004.
7. CPRM Brazilian Geological Service. "Mapa geológico do estado do Piauí". 2014
8. A. C. S. P. Bittencourt, J. M. L. Dominguez, O. Moita Filho. "Variações texturais induzidas pelo vento nos sedimentos da face da praia (praia de Atalaia, Piauí)". *Revista Brasileira de Geociências*. 4; 201-207. 1990.
9. F. A. F. Lins. "Concentração Gravítica". In: *Tratamento de Minérios*. Center for Mineral Technology. 5 ed; 301-326. 2010.
10. R. M. Pereira, C. A. Ávila, P. R. A. S. Lima. "Minerais em grãos: técnicas de coleta, preparação e identificação". Edition Oficina de textos. 2005.

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE BENTONITAS PROVENIENTES DE LAS PROVINCIAS DE SAN JUAN Y RIO NEGRO PARA USO EN INDUSTRIA PETROLERA Y CERÁMICA
QUALITY CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF BENTONITES FROM THE PROVINCES OF SAN JUAN AND RIO NEGRO (ARGENTINA) FOR THEIR USE IN THE OIL AND CERAMICS INDUSTRIES

Hidalgo, N., Senese, A., Cano, E., Matar, M.¹

¹ Universidad Nacional de San Juan, Facultad de Ingeniería. Av. Libertador San Martín 1109. C.P. 5400. San Juan. Argentina.
nhidalgo@unsj.edu.ar; asenese@unsj.edu.ar; estercano@unsj.edu.ar , mangelina@gmail.com

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es caracterizar física, química y mineralógicamente bentonitas provenientes de yacimientos de las provincias argentinas de San Juan y Rio Negro. El trabajo se completa con ensayos tecnológicos de evaluación de calidad de las muestras en estudio para determinar posibles usos y/o aplicaciones a nivel industrial.

Se trabajó con cuatro muestras de bentonitas identificadas como M1, M3, M4 provenientes de la provincia de San Juan y M2 de la provincia de Rio Negro. La caracterización física de las muestras consistió en la determinación de: hinchamiento, densidad, humedad, pH y peso específico mediante la aplicación de diferentes técnicas. La caracterización química de los componentes mayoritarios se realizó por métodos convencionales de vía húmeda (ataques ácidos) y posterior determinación volumétrica. Mientras que los componentes minoritarios se realizaron mediante ICP. La caracterización mineralógica se realizó mediante el empleo de un espectrómetro de infrarrojo Terraspec 4Hi-Res. Los ensayos tecnológicos para la evaluación de calidad de las bentonitas se realizaron siguiendo la metodología indicada por las normas API y SEGEMAR, entre otras, para determinar posibles usos y/o aplicaciones principalmente en las industrias petrolera y cerámica.

Se concluye que la bentonita M2 es apta para uso en lodos de perforación por cumplir con los requerimientos especificados según normas API. Por otro lado, por sus características físico-químicas y mineralógicas: baja reología, hinchamiento, bajo contenido en hierro, entre otros, la bentonita M3 es la que tiene mejores aptitudes para la industria cerámica.

Palabras Clave: bentonita, caracterización, yacimiento.

ABSTRACT

The aim of this research work is to characterize physically, chemically as well as mineralogically, bentonites coming from deposits located in the argentine provinces of San Juan and Rio Negro. The work is completed with technological assays intended to evaluate the quality of the samples under study so as to determine possible industrial uses and/or applications of this material.

To carry out this work, four samples of bentonites, identified as M1, M3, and M4, coming from the province of San Juan, and another one, identified as M2, from the province of Rio Negro were used. Physical characterization consisted in determining: swelling, density,

moisture, pH and specific gravity of the bentonite samples through application of a number of techniques. Chemical characterization of major components was carried out by using wet methods through acid attack and further volumetric determination whereas ICP was used to characterize minor components. Mineralogical characterization was carried out by using a Terraspec 4Hi-Res infrared spectrometer. The technological assays for evaluating the bentonites quality were carried out following the method indicated by the API and SEGEMAR standards, among others, in order to determine possible uses and/or applications mainly in the oil and ceramics industries

It was found that M2 bentonite is suitable to be used as drilling mud since it meets the requirements specified by the API standards. Also, due to its physico-chemical characteristics: low rheology, swelling, low iron content, among others, M3 bentonite is the most suitable one for the ceramics industry.

Keywords: bentonite, characterization, deposits.

INTRODUCCIÓN

La producción y reservas de minas de bentonita a nivel mundial es de 12.200 millones de toneladas [1]. Mientras que la producción de bentonita en Argentina durante el año 2013 fue de 200.000 toneladas [2]. La Republica Argentina exporta bentonita a más de una docena de países, tanto vecinos (Chile, Bolivia, Uruguay, Paraguay) como otros de América (Perú, Venezuela, Colombia entre otros). La nómina de provincias argentinas productoras dedicadas a la actividad extractiva e industrial, son: Rio Negro, La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza [3]. La Provincia de San Juan posee una importante variedad de recursos de este tipo, algunos de los cuales representan importantes fuentes de materias primas para un amplio espectro de industrias (especialmente del cemento) y aporta una gran parte de la producción nacional de materiales calcáreos, bentonitas y travertino [4].

La bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características [5]. Los criterios de clasificación utilizados por la industria se basan en su comportamiento y sus propiedades físico-químicas, se distinguen tres tipos principales: bentonitas altamente hinchables o sódicas; bentonitas poco hinchables o cálcicas; bentonitas moderadamente hinchables o intermedias [6]. En general, la caracterización de las arcillas y de las bentonitas en particular se efectúa mediante determinaciones de propiedades físicas, químicas y mineralógicas [7]. La evaluación de la calidad de las bentonitas se realiza mediante ensayos específicos de aplicación industrial de acuerdo a las normas adecuadas que obedecen a las especificaciones del mercado consumidor.

En este contexto, el presente trabajo consiste en la caracterización de bentonitas procedentes de las provincias argentinas de San Juan y Río Negro mediante la determinación de sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas. El trabajo se completa con ensayos tecnológicos de evaluación de calidad, siguiendo la metodología indicada por las normas API y SEGEMAR, entre otras, para determinar posibles usos y/o aplicaciones.

PARTE EXPERIMENTAL

Se trabajó con cuatro muestras de bentonitas identificadas como M1, M3, M4 provenientes de la provincia de San Juan (Grupo Barreal) y M2 de la provincia de Rio Negro (Lago Pellegrini). Las muestras se redujeron a una granulometría de -140# (ASTM, 105µm) en tamizadora vibratorio equipo Zonytest Standart EJR modelo LR 2006, a las cuales se le

realizaron ensayos de caracterización física, química y mineralógicos acompañados por ensayos tecnológicos para posterior evaluación de la calidad de las bentonitas en estudio.

Ensayos de caracterización:

A- Propiedades Físicas:

1. Determinación hinchamiento: según norma IRAM 165311:2001 se expresa el hinchamiento como el volumen alcanzado por el contenido de una probeta, después de 24 horas de haber finalizado el agregado de bentonita seca, en mililitros.
2. Humedad: se realizó en estufa a 105 °C hasta peso constante.
3. Densidad: se prepararon suspensiones al 6%, agitado en un multimixer durante 20 minutos y luego se midieron sus densidades a través de balanza de lodos Marca Fann según normas API
4. Lectura de pH: se midieron en un microprocesador Fisher modelo Accumet 50.
5. Peso Específico: según especificaciones API 13A, para ello se utilizó matraz de Lechalier con kerosene (liquido orgánico de baja volatilidad).
6. C.I.C: se realizó aplicando el método del Azul de metileno, el cual es adsorbido por la bentonita hasta aparición de un punto azul rodeado por un halo de tintura libre.

B- Análisis Químico: la caracterización química de los elementos mayoritarios se realizó por vía húmeda a través de ataques ácidos y posterior determinación volumétrica para los siguientes compuestos: SiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO, Al₂O₃, ya que no se disponen de normas oficiales. La determinación de los elementos minoritarios y metales pesados, se realizaron por la técnica ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo) en el Laboratorio de Análisis Instrumental del Instituto de Investigaciones Mineras. La relación de Na₂O/CaO permite clasificar las bentonitas en sódicas o cálcicas.

C- Mineralogía: el estudio mineralógico llevado a cabo sobre las muestras en estudio, fue realizado mediante el empleo de un espectrómetro de infrarrojo Terraspec 4Hi-Res (AusSpec International-ASD Inc.). La estimación cuantitativa de las distintas fases mineralógicas presentes en cada una de las muestras fue obtenida a partir del empleo del software TSG (The Spectral Geologist, versión 7.1.0.060. AusSpec International).

Ensayos Tecnológicos (Lodos de perforación y Cerámica):

D- Ensayos para uso en perforación: La técnica utilizada para la determinación de los ensayos es la indicada por la Norma ANSI/API 13A (Instituto Americano de Petróleo), los cuales se detallan a continuación:

- Viscosidad: se determinó la viscosidad en un viscosímetro Fann FS-35 tipo rotacional de lectura directa.
- Punto de Fluencia: es igual a la lectura a 300 r.p.m., menos la viscosidad plástica (V.P).
- Filtración: mediante un filtro prensa marca Ofite con cartuchos de CO₂.
- Impurezas # 200: este ensayo se realizó según Norma ANSI/API 13A.

E- Ensayos para uso en cerámica: Para la evaluación de las bentonitas para su uso en cerámica se efectuó determinando las siguientes propiedades:

- Propiedades físicas y químicas:
 - Hinchamiento: según Norma IRAM 165311:2001.
 - Fe₂O₃: calculado en el ensayo descrito en la caracterización química.

- Blancura: según indicada por la Norma ECC P110 E.
- Índice de Plasticidad: según Norma IRAM 10501.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A- Caracterización Física: los resultados obtenidos de las muestras en estudio se detallan en Tabla 1:

Tabla 1. Resultados obtenidos de la caracterización física de las muestras de bentonitas

Determinaciones Físicas	Bentonita M1	Bentonita M2	Bentonita M3	Bentonita M4
Hinchamiento (ml/2g)	20	40	10	20
Humedad (%)	7,90	8,90	4,78	4,60
Densidad (g/cm ³)	1,04	1,05	1,03	1,06
pH	8,1	8,0	8,2	8,1
Peso Especifico (g/cm ³)	2,36	2,34	2,27	2,49
CIC (meq/100 g.)	63,6	110,2	40	70,1

B- Caracterización Química: en Tabla 2 se observan los resultados de la caracterización química de las muestras de bentonitas en estudio:

Tabla 2. Resultados caracterización química (SJ=San Juan; RN=Rio Negro).

Muestras en Estudio	%									ppm		Relación Na ₂ O/CaO
	*pcc	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	Pb	
M1	8,2	59,6	17,5	6,58	1,5	1,0	2,1	0,6	0,28	25,1	24,8	1,41
M2	5,6	59,3	24	4,74	0,6	1,6	3,0	0,3	0,30	15,3	9,60	4,61
M3	9,8	59,1	22,7	1,30	2,2	1,0	0,3	0,2	0,20	17,8	34	0,13
M4	9,4	59,3	20,0	2,90	1,5	1,6	1,7	1,4	0,24	17,2	17,9	1,14

C- Caracterización mineralógica: La Tabla 3 muestra las especies mineralógicas presentes de las muestras de bentonitas.

Tabla 3. : Resultados de la caracterización mineralógica de las muestras.

Composición mineralógica	Nombre	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)	M4 (%)
(Ca,Na) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	Montmorillonita	72	91	69	70
KAl ₂ (OH,F)AlSi ₃ O ₁₀	Muscovita	17	--	20	--
Ca _{0,25} (Mg,Fe) ₃ ((Si,Al) ₄ O ₁₀)(OH) ₂ · nH ₂ O	Saponita	2	--	--	--
AlSi ₃ O ₁₀ K(Mg,Fe) ₃ (OH) ₂	Biotita	--	--	--	8
Na _{0,3} Fe ₂ ((Si,Al) ₄ O ₁₀)(OH) ₂ · nH ₂ O	Nontronita	--	3	--	8
CaSO ₄ · 2H ₂ O	Yeso	3	2	4	5
Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	Pirofilita	--	--	2	--
CaCO ₃ ; KAlSi ₃ O ₈ ,	Minerales accesorios	6	4	5	9

D- Ensayos para uso en perforación: en Tabla 4 se presentan los resultados de la evaluación reológica de las muestras en estudio según normas API.

Tabla 4. Resultados obtenidos de ensayos reológicos según Normas API, junto con las especificaciones físicas de la bentonita según Normas API 13A-9.1.2.

Determinaciones	Muestras en estudio				Especificaciones físicas de las Bentonitas Normas API
	M1	M2	M3	M4	
Viscosidad Fann 600 rpm ($T^{\circ} = 27,6^{\circ}\text{C}$)	28 cP	49cP	6cP	24cP	Mínimo 30
Viscosidad Fann 300 rpm ($T^{\circ} = 26,1^{\circ}\text{C}$)	22cP	42cP	4cP	19cP	--
Punto de fluencia, lb/100 pie ²	16	35	2	14	Máxima 40
Filtrado (cm ³)	14	12	29	15	Máximo 15 cm ³
Impurezas #200 (%)	2,30	2,70	3,80	0,70	4% Máximo

Al analizar los datos reológicos obtenidos de la bentonita M2, se observa que su viscosidad medida a 600 rpm es mayor a 30 cP, su volumen de filtrado es menor a 15 cm³ y también su valor de análisis de tamizado de impurezas es menor al 4%. Esto se ratifica tanto físicamente (alto hinchamiento y elevado valor de CIC), como químicamente con que la habilidad de impartir viscosidades altas y desarrollar tixotropía son propiedades sólo de las bentonitas [8]. Se concluye entonces que M2 es apta para uso en lodo de perforación debido que cumple con los requerimientos establecidos según Norma API 13A.

E- Ensayos para uso en cerámica: en Tabla 5 se detalla por un lado los resultados obtenidos de los ensayos efectuados a las muestras en estudio, y por el otro, comparativamente dato brindado por SEGEMAR de los requerimientos que deben cumplir las bentonitas destinadas para uso en cerámica.

Tabla 5. Resultados de los ensayos realizados a las muestras de bentonitas en estudio, acompañada por las especificaciones de bentonita según datos de SEGEMAR para uso en cerámica

Determinaciones	Muestras				Especificaciones físicas de las Bentonitas Datos de SEGEMAR
	M1	M2	M3	M4	
Hinchamiento (mL/2g)	20	40	10	20	≤ 15
Fe ₂ O ₃ (%)	6,58	6,74	1,30	2,90	Máximo 1,6
Blancura (%)	38,30	44,0	74,70	60,20	Entre 70-75 %
Plasticidad	210,90	130,34	151,30	180,20	No especificado

De los resultados obtenidos en Tabla 5 se deduce que la muestra M3 a partir de la caracterización física presenta un hinchamiento menor al 15%, y, además, a partir de la caracterización química nos indica que se trata de una bentonita cálcica. Mineralógicamente, la muestra M3, sería apta para uso en cerámica ya que posee el menor contenido en motmorillonita (mineral expandible), a la vez contrarrestándose con contenidos en pirofilita y muscovita que son no expansibles (familia de las micas) [10]. La muestra M3, además, presenta bajo contenido en hierro y posee el mayor porcentaje de blancura un 74,3% y valor de plasticidad no elevados.

CONCLUSIONES

De las cuatro muestras de bentonitas que fueron caracterizadas tanto física, química y mineralógicamente complementándose con la aplicación de ensayos tecnológicos de evaluación de calidad, se concluye que la muestra M2 proveniente de la provincia de Rio Negro debido a sus características reológicas cumple con las especificaciones según normas API para industria petrolera; y la muestra M3 procedente de la provincia de San Juan debido a sus características físico, químicas y mineralógica (baja reología, hinchamiento, bajo contenido en hierro, entre otros) es apta para uso en cerámica roja según especificaciones. Con respecto a las bentonitas M1 y M4 presentan un hinchamiento apropiado y niveles aceptables de metales pesados que posibilitaría el empleo en otros mercados tales como: nutrición animal y filtración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. U.S. Geological Survey. 2015. "Mineral commodity summaries: U.S. Geological Survey". Consultado el 22/04/2015 en: <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>. 2015.
2. British Geological Survey. "World Mineral Production". Consultado el 22/04/2015 en: <https://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/worldstatistics>. 2009-2013.
3. UNSAM. "Información económica de bentonita. Informe Inédito. Publicación técnica. Argentina". 2007.
4. Fundación Okita. "Estudio sobre Cadenas Productivas Seleccionadas en la República Argentina. Industria de los minerales no-metalíferos. Informe Inédito. Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA)". Secretaría de Industria Comercio y Minería, Argentina. 2007.
5. Grim, R. E. "International Clay Conference". Madrid. España. 1972.
6. Patterson, S. and Murray, H. Clays. "In: Industrial Minerals and Rocks". Soc. of Min. Engh. of Am. Inst. of Min. Met. and Petrol. Eng. New York. 585-651. 1983.
7. Viruel, M.E. and Lombardero, M. "Los minerales industriales y las rocas de aplicación en la Quebrada de Humauaca. Estudio Geológico Integrado de la Quebrada de Humahuaca. Anuales XXX". SEGEMAR. 5(3), 32-35. 1998.
8. Industrial Minerals Laboratory Manual. Bentonite. British Geological Survey. Edit. Nerc.1993.
9. Kelessidis, V., Chritidis, G. and Makri, P. "Gelation of water-bentonite suspensions at high temperatures and rheological control with lignite addition". Applied Clay Science. 36 (2), 221-231. 2007.
10. Bernal, I., Cabezas, H., Espitia, C., Mojica, J. and Quintero, J. "Análisis próximo de arcillas para cerámica". Rev. Acad. Colomb. Cienc. 27 (105), 569-578. 2013.

IDENTIFICACIÓN DE IMPUREZAS ASOCIADAS A UN MINERAL DE URANIO PARA SU POSTERIOR TRATAMIENTO METALÚRGICO **IDENTIFICATION OF IMPURITIES ASSOCIATED WITH AN URANIUM ORE FOR FURTHER METALLURGICAL TREATMENT**

Lara, R.¹, Diaz, A.¹, Espín, E.², Orozco, I.¹, Colque, I.³

¹ Instituto de Investigaciones Mineras (IIM), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O), San Juan, Argentina, CP: 5400.

² Becaria Banco San Juan. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O), San Juan, Argentina, CP: 5400

³ Consejo Interuniversitario Nacional (CIN) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O), San Juan, Argentina, CP: 5400
e-mail:rflara@unsj.edu.ar

RESUMEN

Las muestras analizadas corresponden a un yacimiento de uranio del tipo “*Roll Front*”. Estos depósitos se alojan en areniscas de grano medio-grueso depositados en ambiente sedimentario fluvial o marino marginal. El uranio es precipitado en condiciones reductoras causadas por una variedad de agentes reductores, como por ejemplo material carbonáceo, sulfuros, etc.

El objetivo del trabajo consistió en identificar los minerales considerados como impurezas, que afectan al proceso metalúrgico posterior como la lixiviación, tanto ácida como alcalina.

La muestra fue caracterizada mediante: análisis granulométrico, análisis químico y mineralógico. En base a los resultados obtenidos se elaboraron correlaciones entre los valores de U_3O_8 y de $CaCO_3/CaSO_4$, para las distintas clases granulométricas a fin de determinar el tamaño de partícula al que deberá ser molido el mineral para su posterior liberación y beneficio metalúrgico.

Las correlaciones mostraron una correspondencia directa entre valores de U_3O_8 vs $CaCO_3$ y U_3O_8 vs $CaSO_4$ entre las mallas 100 y 400. En función del análisis de correlación, se concluye que el tamaño óptimo para la ejecución de procesos de limpieza del mineral y posterior lixiviación, se ubica en el tamaño malla pasante #100.

Palabras Claves: Depósito tipo *Roll Front*, carbonato de calcio, sulfato de calcio, uranio

ABSTRACT

The analyzed samples correspond to a type of uranium deposit called “*Roll Front*”. These deposits usually stay in thick sand grains which are deposited in fluvial or marginal marine sedimentary environment. The uranium is precipitated under reducing conditions caused by a variety of reducing agents, such as carbonaceous material, sulfides, etc.

The aim of the study was to identify minerals like calcium carbonates and sulfates considered as impurities that affect the metallurgical process which will be used later for uranium’s concentration. For this purpose, the samples were characterized by particle size, chemical and mineralogical analysis. Based on the results obtained, we can make correlations between the values of U_3O_8 and $CaCO_3/CaSO_4$ for the different granulometric classes, to determine the size of the particle which the mineral should be ground to, for subsequent release and metallurgical benefits.

The correlations showed a direct correspondence between values of U_3O_8 vs. $CaCO_3$ and U_3O_8 vs. $CaSO_4$ between the meshes 100 and 400. Depending on the correlation analysis, it is

concluded that the optimum size for the execution of cleaning processes and the subsequent leaching of the ore, is located in the particle size passing through the 100#.

Keywords: “*Roll Front*” Deposit, calcium carbonate, calcium sulfate, uranium

INTRODUCCIÓN

Las muestras ensayadas corresponden a un depósito de uranio del tipo “*Roll Front*”[1-2]. Desde el punto de vista geológico, los mismos se alojan en areniscas de grano medio a grueso depositados en ambientes sedimentarios marino marginal y fluvial. Unidades impermeables como lutitas o fangolitas aparecen a menudo intercaladas en la secuencia sedimentaria inmediatamente por encima y por debajo del cuerpo mineralizado. El uranio es precipitado bajo condiciones reductoras a causa de una amplia variedad de agentes reductores presentes dentro del depósito, como por ejemplo, material carbonáceo, sulfuros, hidrocarburos y minerales volcánicos de composición básica con abundante participación de hierro y magnesio. El ión uranilo (UO_2^{2+}) puede estar en solución mientras se encuentra en un ambiente oxidante; cuando el flujo de agua transita del ambiente oxidante a un ambiente reductor, el U (VI) se reduce a U (IV) y se deposita temporalmente junto con la precipitación de silicatos, hasta que nuevamente, las soluciones oxidantes transforman la zona reductora [3-6]. El flujo de agua está oxidando continuamente al acuífero y el frente de reducción-oxidación se va desplazando en el espacio-tiempo en la dirección del flujo.

Dentro de los problemas metalúrgicos más comunes asociados a estos tipos de depósitos pueden citarse, un alto contenido en carbonatos y sulfatos de calcio. La presencia de un alto contenido de carbonatos de calcio hace poco viable la lixiviación ácida, siendo la lixiviación alcalina, una alternativa más atractiva [7-9].

El objetivo de trabajo consistió en identificar los minerales considerados como impurezas, en el proceso metalúrgico. Con el fin de plantear un diseño experimental que permita mejorar la recuperación de uranio.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se tomó una muestra representativa y fue separada granulométricamente en una tamizadora vibratoria, marca Sony Test, durante 10 minutos. Utilizando una serie de tamices ASTM, éstos fueron: 16#, 20#, 30#, 40#, 50#, 70#, 100#, 140#, 200#, 270#, 400#.

Posteriormente se realizó una caracterización química de las fracciones granulométricas. Éstas fueron secadas y molidas a - 200# para ser analizadas en el laboratorio químico del IIM. La metodología aplicada en la cuantificación química de U, Fe, Al, Na, K, Mo, V, Mn, Ca y Mg, consistió en una disgregación total de la muestra a analizar, realizando un ataque multiácido (HF, HCl; HNO_3 ; HClO_4) y la determinación se llevó a cabo por ICP - OES.

La caracterización mineralógica consistió en un estudio petrográfico, enfocado en la identificación primaria de los minerales de ganga y mena, y en una descripción general de sus características texturales. Para ello se utilizó en primera instancia una Lupa binocular marca LANCET modelo XII-3, con objetivos de aumento 10x

Para el análisis de minerales opacos y de ganga, fueron confeccionadas briquetas y cortes delgados, con el fin de identificar ambos tipos, respectivamente. Para ello se utilizó un microscopio de polarización marca LAICA, con objetivos de aumento 10x y de 20x.

También se realizaron estudios de difracción de rayos X (DRX), sobre muestras específicas con el fin de evidenciar la liberación de uranio. El equipo empleado fue un difractómetro Rigaku Geigerflex operado a 30 kV y 25 mA empleando una radiación Cu K_α ($\lambda = 1.5405 \text{ nm}$), usando NaCl y cuarzo como estándares de calibración externos, con una velocidad de 2° min^{-1} en el rango 2θ comprendido entre $5-80^\circ$. Los patrones de los DRX se obtienen de los archivos

de difracción de polvos (PDF) del JCPDS.

De los resultados encontrados se plantearon algunos procesos de limpieza como la molienda de la muestra a 100#, posterior atricciónamiento y finalmente una separación física con un hidrociclón. Este diseño permitirá disminuir la presencia de impurezas, que desfavorecen los procesos de concentración posteriores, como la lixiviación.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados del análisis granulométrico con su correspondiente análisis químico se presentan en la Tabla 1. El análisis granulométrico demuestra que aproximadamente el 22% del material se encuentra en un tamaño menor a 100 # (106 μm). El 78% de la muestra se encuentra en un tamaño superior a 100#.

Tabla 1. Resultados del análisis granulométrico mecánico realizado en seco

Clases Cerradas	Peso %	Retenido Acumulado %	Retenido Pasante %	U ₃ O ₈ ppm	CaSO ₄ ppm	CaCO ₃ ppm
-16	16,4	16,4	83,6	234,4	70,4	51,8
[+16 -20]	4,7	21,1	78,9	272,9	81,4	59,8
[+20 -30]	5,5	26,6	73,4	315,8	73,6	54,1
[+30 -40]	8,8	35,4	64,6	299,7	66,6	49,0
[+40# -50]	12,0	47,4	52,6	308,6	62,8	46,2
[+50 -70]	12,6	60,0	40,0	311,1	69,8	51,3
[+70 -100]	7,9	68,0	32,0	319,9	84,8	62,4
[+100 -140]	11,3	79,2	20,8	299,9	93,5	68,8
[+140 -200]	4,6	83,9	16,1	300,9	104,6	76,9
[+200 -270]	1,5	85,4	14,6	311,6	113,6	83,5
[+270 -400]	3,8	89,1	11,0	437,7	122,2	89,9
[+400 -600]	10,9	100,0	0,0	523,3	126,9	93,4

La Figura 1, muestra que el D₅₀ se encuentra en un tamaño de partícula del orden de 300 μm (50 #).

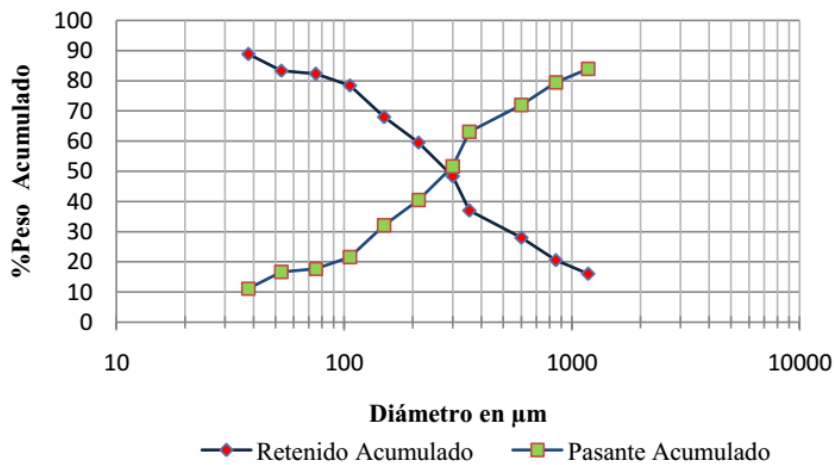


Figura 1. Distribución granulométrica de la muestra de cabeza

En la Tabla 1 se observa además, que a partir de la clase cerrada [+100 -140#] la concentración de U_3O_8 aumenta en forma proporcional con la concentración de $CaSO_4$ y $CaCO_3$. Esta tendencia va en aumento a medida que disminuye el tamaño de partícula [+100 -600#].

De la caracterización mineralógica, se observa que los minerales de ganga identificados en las muestras analizadas corresponden a cuarzo, feldespatos (potásicos y cálcicos), calcita, yeso, biotita y variedad de arcillas. El cuarzo es el mineral más abundante, apareciendo generalmente corroído o como intercrecimientos. Los feldespatos potásicos (ortoclasa) y plagioclasas tienen formas anhedrales-subhedrales. Los sulfatos y carbonatos se observan corroídos, en individuos de formas subhedrales-anhedrales. También se observó carbón, derivado de restos vegetales. En la Figura 2 se observan las imágenes capturadas mediante la observación con Lupa binocular de 10x de las 3 clases determinadas.

En el estudio pudo identificarse además de calcita, la presencia de yeso ($CaSO_4$), compuesto que interviene activamente en el proceso de lixiviación alcalina, consumiendo reactivo lixivante.



Figura 2: Fotografías A, B y C, corresponden a la clase [+30 -100] donde pudo reconocerse: fragmentos de cuarzo (Qz), feldespato potásico (FK), yeso ($CaSO_4$), y un fragmento de carbón mineral.

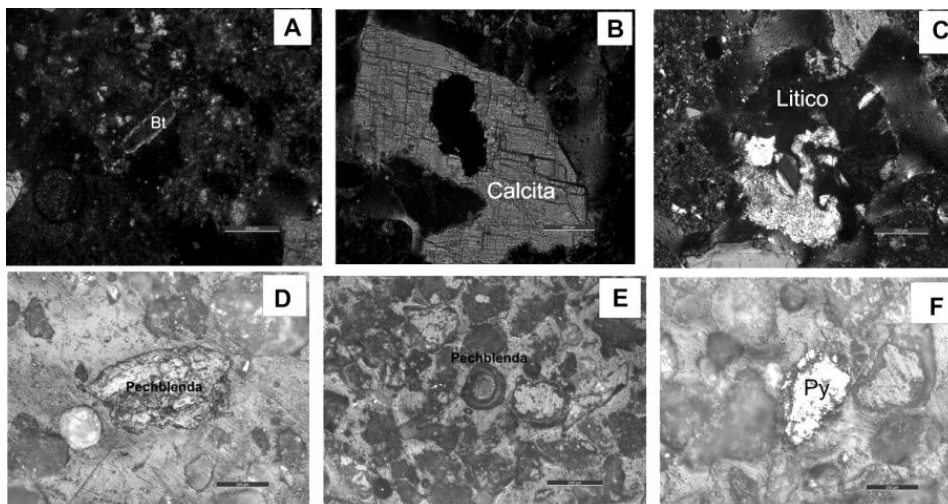


Figura 3: Fotografía A: Individuo de biotita (bt) de forma subhedral. Fotografía B: Fragmento de calcita de forma anhedral, con el centro corroído. Fotografía C: Fragmento lítico de composición silícea. Fotografía D: Fragmento de Pechblenda, con textura típica coliforme. Fotografía E: en el centro de la imagen, individuo de pechblenda con textura coliformes en bandas concéntricas. Fotografía F: Agregados de pirita (py).

Entre los minerales metálicos, fueron reconocidos, pechblenda (variedad impura de uraninita) y otros sulfuros asociados a la mineralización, como piritita, ver Figura 3. La pechblenda aparece generalmente en forma masiva, diseminada en granos en la matriz de la arenisca o como relleno en microfracturas de piritita o material carbonáceo. Exhibe texturas coliformes en bandas concéntricas asociadas a un fracturamiento radial. La piritita es el sulfuro predominante en la arenisca, con cristales dispersos en la matriz de formas subhedrales-anhedrales y también como agregados framboidales. En la Figura 3, las imágenes A, B y C corresponden a un corte delgado observado con analizador de la clase [+30 -100], mientras que las imágenes D, E y F corresponden a briquetas con observación sin analizador de la clase [+100 -400].

La Figura 4 presenta la DRX de la muestra de cabeza. Se identifican las siguientes fases: cuarzo, calcita y óxidos de uranio. La Figura 5 muestra la DRX de una muestra molida a 100#, se observa la aparición de nuevos picos de óxidos de uranio.

La Figura 6, pone en evidencia la efectividad de la limpieza en el mineral de uranio. Se observan nuevas fases de óxidos de uranio.

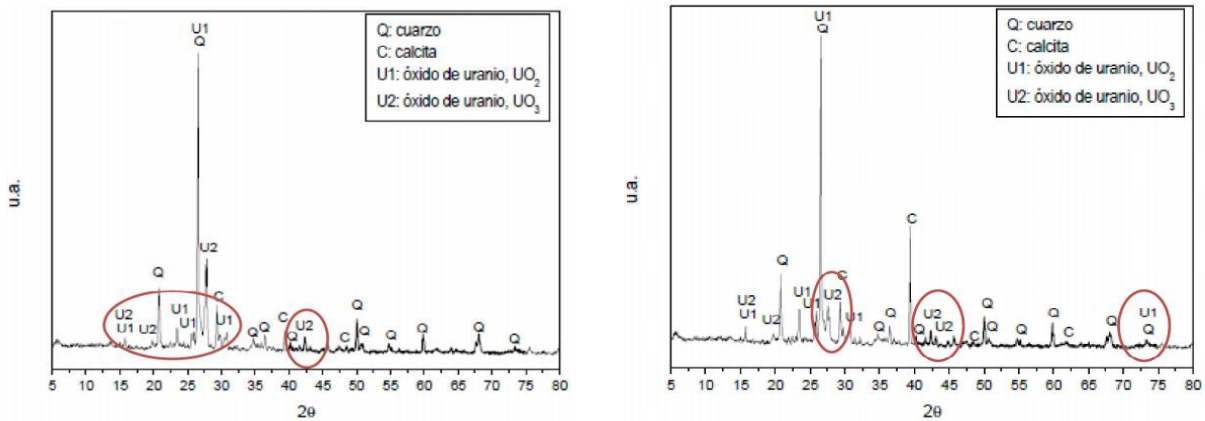


Figura 4. DRX de la muestra cabeza Figura 5. DRX de la muestra de cabeza molida a 100#.

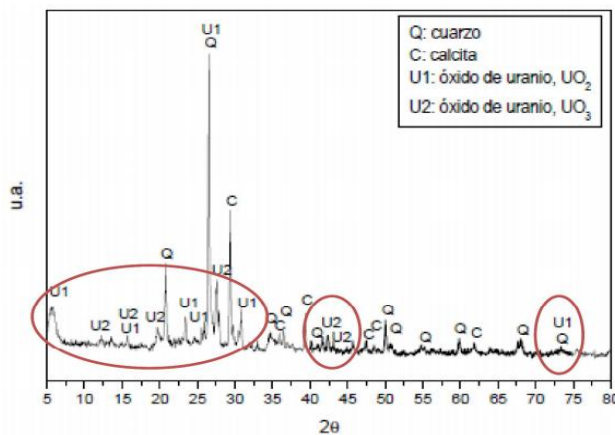


Figura 6. DRX de la muestra atricionada e hidrociclada

CONCLUSIONES

- La caracterización química demuestra que las mayores concentraciones de U_3O_8 , se encuentra a partir de 100#. Existe una relación directa $CaCO_3$ y $CaSO_4$ con el U_3O_8 , estos compuestos representan impurezas que deben ser eliminadas.
- La mineralogía confirma que las impurezas presentes son cuarzo, $CaCO_3$ y $CaSO_4$. Estos dos últimos compuestos afectan la lixiviación ácida del mineral, por lo que deben ser eliminados.
- La molienda favorece la liberación de U_3O_8 , pero también la liberación de $CaCO_3$ y $CaSO_4$, considerados impurezas.
- El diseño de limpieza: molienda, atricciónamiento e hidrociclado, favorece la limpieza del mineral de uranio para su posterior lixiviación.

REFERENCIAS

1. Adler, H., Sharp, B.J., "Uranium Ore Rolls - Occurrence, Genesis and Physical and Chemical Characteristics Uranium Districts of Southeastern Utah"; Guidebook to the Geology of Utah 21, 53-77. 1967.
2. Goldhaber, M.B., Reynolds, R.L., Rye, R.O., "Origin of a South Texas roll-type deposit; II, Sulfide petrology and sulfur isotope studies": *Economic Geology*, 738, 1690. 1978.
3. Tosiani, T., Loubet, M., Viers, J., Valladon, M., Tapia, J., Marrero, S., Yanes, C., Ramirez, A., Dupre, B., "Major and trace elements in river-borne materials from Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and elements redistribution between the suspended and dissolved load": *Chemical Geology*, 211 (3-2), 305-334. 2004.
4. Kyser, K., Cuney, M., "Geochemical characteristics of uranium and analytical methodologies. In: Cuney, M., Kyser, K. (Eds.), *Recent and Not-so-recent Developments in Uranium Deposits and Implications for Exploration*". Mineralogical Association of Canada (MAC) and Society Geology Applied to Mineral Deposits (SGA), 23-57. 2009.
5. Cuney, M., "The extreme diversity of uranium deposits". *Miner. Deposita* 44, 3-9. 2009.
6. Reyes-Cortés, M., Reyes-Cortés, I., Valdez, S., Villalobos, M., Montúfar, J., Cabrea, M., "Origen y distribución de la radiactividad natural en la zona norte de la cuenca de Chihuahua, Mexico", *Revista mexicana de Ciencias Geológicas*, 29, 3, 659-675. 2009.
7. Bowell, R.J., Grogan, J., Hutton-Ashkeny, M., Brough, C., Penman, K., Sapsford, D.J. "Geometallurgy of uranium deposits". *Minerals Engineering*, 24, 1305-1313. 2011.
8. Pownceby, Mark I., Aral, H., and Hackl, Ralph. "Geometallurgy and processing of Australia's uranium deposits", *Alta Metallurgical Services*, 18. 2011.
9. Connelly, D. "Uranium processing". *International Mining*, 58-61 (01/08), 2008.

AVALIAÇÃO DE UMA ROTA DE CONCENTRAÇÃO MAGNÉTICA PARA UM ITABIRITO MINÉRIO DE FERRO

EVALUATION OF A MAGNETIC CONCENTRATION ROUTE FOR AN ITABIRITIC IRON ORE

Maurício Fillipe da Silva Lima¹, Rísia Magriotis Papini², Paulo Roberto de Magalhães Viana²

1Vallourec Mineração Ltda. Rodovia BR040 km 562,5 Mina Pau Branco SN, Zona Rural, Brumadinho – MG Brasil

2Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627-Bairro Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte –MG, Brasil (risia@demin.ufmg.br, pviana@demin.ufmg.br)

RESUMO

Durante o desenvolvimento de uma mina, litologias e vários recursos são susceptíveis de fazer a ROM em diferentes proporções. Portanto, é imperativo conhecer as características orebody todo o sequenciamento de mineração, porque haverá comportamentos diferentes dependendo do minério numa unidade de transformação. Este trabalho mostra um estudo de avaliação em uma rota de processo de concentração magnética, com o objetivo de descrever a composição mineralógica e medir o grau de liberação, granulometria e química, bem como a recuperação de massa e metalurgia, e, portanto, comparar o comportamento de minerais na estação de tratamento, devido às mudanças ROM mineralógica. Observou-se nos estudos de caracterização de que o circuito tem um elevado grau de liberação, resultante da característica do minério. Os tamanhos de grão têm quase o mesmo comportamento quando em comparação com o outro. Quanto a mineralogia, apesar da variação no tipo e a sua percentagem de participação na composição de ROM, há desaparecimento ou súbita mudança de minerais presentes em todos os fluxos analisados, excepto para a goetite quase zero terroso na corrente de concentrado. Os testes químicos identificados que ambas as amostras de alimentos para animais e para o concentrado, há um enriquecimento do conteúdo de ferro diminui à medida que o intervalo de tamanho de partícula. O circuito de concentração magnética classificado mostra a eficiência condicional a dois fatores principais: mineralogia e tamanho de grãos de ração. Cerca de 20% do tamanho de partícula de alimentação é inferior ao limite crítico do equipamento de concentração magnética de trabalho usado neste estudo.

Palavras chave: concentração magnética, minério de ferro, avaliação.

ABSTRACT

During the development of a mine, lithologies and several features are likely to make up the ROM in different proportions. Therefore, it is imperative to know the orebody characteristics throughout the sequencing of mining, because there will be different behaviors depending on the ore in a processing plant. This work shows an evaluation study in a magnetic concentration process route, aiming to describe the mineralogical composition and measure the degree of release, particle size and chemical, as well as mass recovery and metallurgy, and thus compare the behavior of minerals in treatment plant, due to the mineralogical changes ROM. It was observed in the characterization studies that the circuit has a high degree of release, arising from the characteristic of the ore. The grain sizes have almost the same behavior when compared to each other. As for mineralogy, despite the variation in type and its percentage of participation in the composition of ROM, there's disappearance or sudden change of minerals present in all streams analyzed, except for the almost zero earthy goethite in the concentrate stream. The chemical tests identified that both the feed samples and for the concentrate, there is an enrichment of iron content decreases as the particle size range. The

magnetic concentration circuit rated shows conditional efficiency to two main factors: mineralogy and grain size of the feed. About 20% of the feed particle size is below the critical limit of the working magnetic concentration equipment used in this study.

Key words: magnetic concentration, iron ore, evaluation.

INTRODUÇÃO

A escassez de minérios granulados hematíticos utilizados diretamente na siderurgia, forçou a indústria mineral a desenvolver métodos de concentração de finos para alimentar processos de aglomeração, tais: como sinterização e pelotização. Dentre estes métodos surgiu a concentração magnética, método de separação de misturas heterogêneas de componentes sólidos, obtida pela resposta dos minerais submetidos à ação do campo magnético [1].

Sabe-se que ao longo do desenvolvimento da jazida, litologias e características diversas podem vir a compor o ROM. Logo, para o sucesso do método de concentração magnética, é imprescindível o conhecimento das características da jazida, principalmente durante o decorrer do sequenciamento da lavra, pois, haverá comportamentos distintos dependendo do minério dentro da instalação de tratamento [2, 3].

Assim, este trabalho mostra um estudo de avaliação em uma rota de processo de concentração magnética de uma mina do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, Brasil, composta de uma etapa Rougher de baixa intensidade (LIMS) e duas etapas Scavenger de alta intensidade (WHIMS), objetivando descrever a composição mineralógica, mensurar o grau de liberação, granulometria e química, além de recuperação mássica e metalúrgica, comparando os comportamentos dos minérios na instalação de tratamento em função da variação do ROM.

METODOLOGIA

Em escala industrial, realizou-se a obtenção de amostras de alimentação, concentrado e rejeito do processo de concentração magnética, através da coleta de incrementos de hora em hora durante um intervalo de 24 (vinte e quatro) horas, objetivando garantir a representatividade da diversidade tipológica de cada ROM, além de garantir a realização dos ensaios de caracterização. Após esta etapa, as amostras identificadas por fluxo e data, passaram pelas etapas de preparação envolvendo secagem, desagregação, homogeneização e quarteamento. O peso das amostras foi de 1,5 kg cada com tamanho máximo de partícula de 0,150 mm.

A caracterização mineralógica e a determinação do grau de liberação foram realizadas pelo método Gaudin, com o auxílio de um Microscópio Óptico de Luz Refletida. Já a caracterização granulométrica ocorreu em peneiramentos suspensos e subpeneiramentos.

Para a caracterização química, utilizou-se para determinação dos elementos a Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente, para determinação de Fe total e FeO dicromatometria e para determinação de perda ao fogo e teor de resíduo insolúvel gravimetria.

As pesagens das amostras foram realizadas em balanças devidamente calibradas e certificadas. Já a secagem das amostras foram realizadas em estufas com circulação mecânica e temperatura programada para 105°C [4].

RESULTADOS

Observou-se de forma clara pelas Figuras 1, 2 e 3, toda a gama de minerais que compõe os óxidos/hidróxidos de ferro e minerais de ganga, identificados nas análises mineralógicas de ambos os fluxos de alimentação, concentrado e rejeito [5, 6, 7].

Dentre os óxidos de ferro com maior participação no fluxo de alimentação observados na Figura 1, destaca-se a presença da hematita martítica, seguido da goethita botrioidal. Estes dois minerais totalizam 59% de toda população de óxidos de ferro. A segunda maior população de óxidos de ferro se deve a presença da hematita recristalizada e da hematita lamelar, totalizando 28% da massa de ferro. A magnetita possui baixa participação, cerca de

2% do total. Entretanto, devido a grande presença da hematita martítica (mineral de alta susceptibilidade magnética assim como a magnetita), torna-se adequado a aplicação de Concentradores Magnéticos do tipo Tambor (LIMS), na etapa Rougher.

No fluxo de concentrado, exceto para a hematita martítica e magnetita, observa-se na Figura 2 baixa eficiência da concentração magnética para a recuperação dos óxidos de ferro, principalmente a goethita botrioidal. Para a goethita terrosa, pode-se considerar praticamente nula sua recuperação.

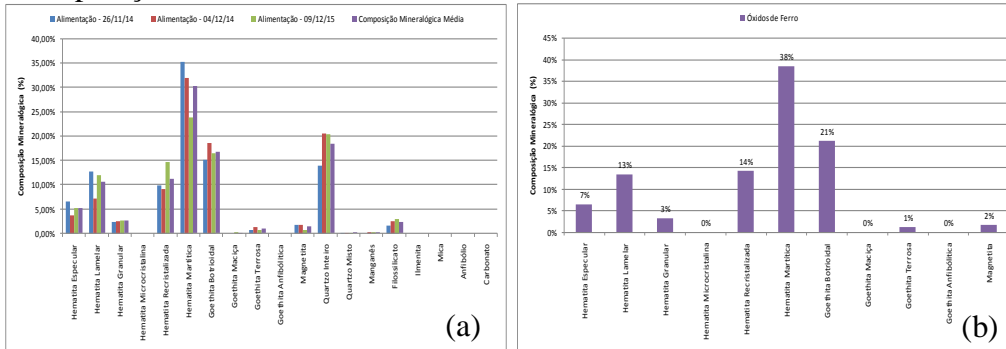


Figura 1 - Composição mineralógica da alimentação completa (a) e óxidos de ferro (b).

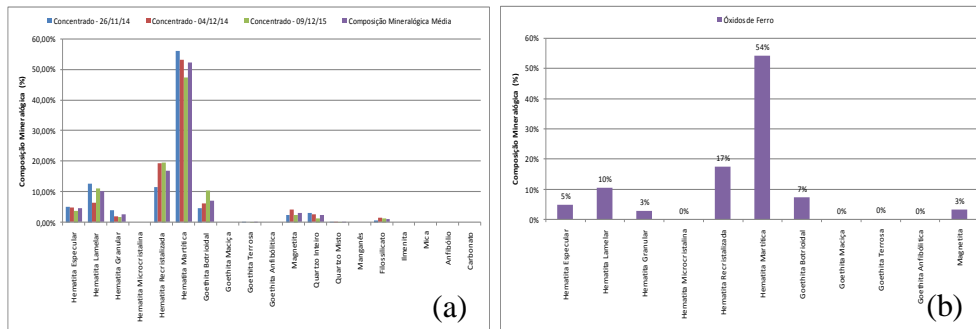


Figura 2 - Composição mineralógica do concentrado completa (a) e óxidos de ferro (b).

Já as amostras de rejeito contêm todos os óxidos de ferro presentes nos fluxos de alimentação e concentrado (Figura 3).

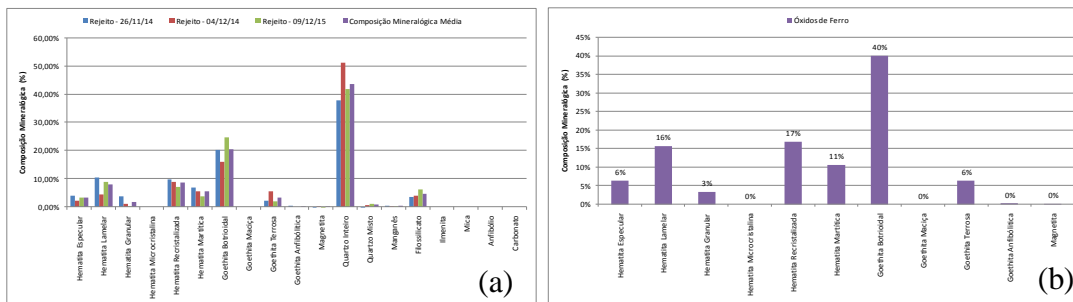


Figura 3 - Composição mineralógica do rejeito completa (a) e óxidos de ferro (b).

Observa-se que a goethita terrosa praticamente inexistente nas amostras de concentrado, se apresenta neste fluxo quase em sua totalidade quando comparado com a sua alimentação na concentração magnética. Nota-se após a etapa final, considerável perda de óxidos de ferro para o rejeito.

Em termos de caracterização granulométrica (Figura 4), observa-se no fluxo de alimentação da concentração magnética que 90% da massa encontra-se inserida na faixa teórica de trabalho da rota estudada que é de 0,010 mm a 0,150 mm. Nota-se que o fluxo concentrado é mais grosseiro, com 90% da massa inserida na faixa de 0,032 mm a 0,150mm. Para o fluxo de rejeito 85% da massa encontra-se inserida na faixa 0,010 mm a 0,150mm. Verifica-se através da caracterização granulométrica que há boa recuperação para o concentrado até a faixa de

0,032 mm. A pequena parte abaixo desta faixa recuperada, provavelmente ocorre pela atuação da força de arraste hidrodinâmico [1].

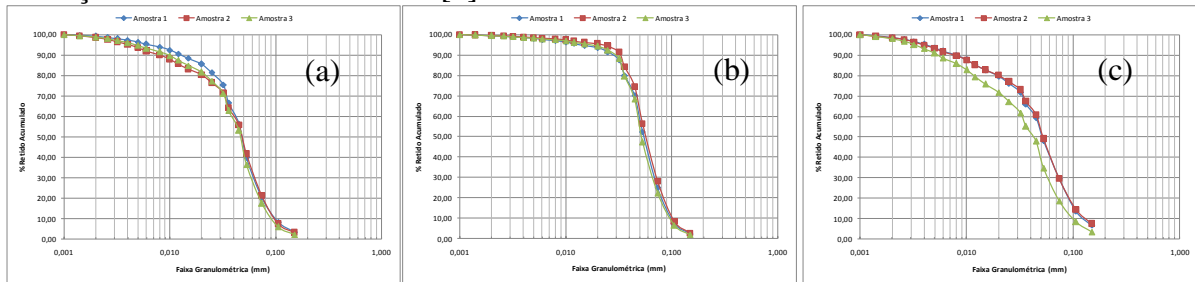


Figura 4 - Caracterização granulométrica alimentação (a), concentrado (b) e rejeito (c). Quanto ao grau de liberação observados na tabela 1, pode-se considerar no fluxo de alimentação 100% de liberação para os óxidos/hidróxidos de ferro e minerais de ganga na faixa granulométrica abaixo 0,075 mm. No fluxo de concentrado nota-se que, a fração com baixo grau de liberação (cerca de 2% da massa) encontra-se na faixa acima de 0,150 mm e não compromete a especificação comercial. Observa-se no fluxo de rejeito níveis semelhantes de grau de liberação comparado com o fluxo de alimentação, porém o percentual mássico não liberado é da ordem de 30%, e para eventual tentativa de recuperação destes óxidos de ferro, deve-se realizar um estudo preliminar de liberação levando-se em consideração este percentual.

Tabela 1 - Grau de liberação fluxo de alimentação, concentrado e rejeito.

Faixa Granulométrica	Alimentação		Concentrado		Rejeito	
	Óxidos/Hidróxidos de ferro (%)	Ganga (%)	Óxidos/Hidróxidos de ferro (%)	Ganga (%)	Óxidos/Hidróxidos de ferro (%)	Ganga (%)
+ 0,150 mm	52,01	64,31	63,06	36,19	44,30	67,55
- 0,150 mm + 0,075 mm	79,21	80,86	89,87	65,33	63,68	81,20
- 0,075 mm + 0,045 mm	95,56	95,71	98,05	89,98	86,11	94,72
- 0,045 mm	99,53	98,80	99,54	96,55	99,10	99,30

Quanto a caracterização química, as amostras do fluxo de alimentação (tabela 2) apresentam comportamentos semelhantes para o teor de ferro, empobrecendo para a fração + 0,150 mm, estável para a fração - 0,150 mm a + 0,037 mm, e enriquecendo para a fração -0,037 mm. Já os teores de SiO₂, apresentam valores elevados na faixa + 0,150 mm e na faixa entre - 0,053 e + 0,044 mm. A partir de - 0,044 mm, os teores de SiO₂ decrescem a medida que decresce a faixa granulométrica, chegando a valores inferiores a 10% na faixa - 0,020 mm.

Tabela 2 - Caracterização química (Fe e SiO₂) do fluxo de alimentação.

Fluxo de Alimentação	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	(%) Retido	Fe	SiO ₂	(%) Retido	Fe	SiO ₂	(%) Retido	Fe	SiO ₂
Amostra cabeça	-	57,30	14,82	-	51,26	23,17	-	50,94	23,95
Amostra cabeça calculada	-	57,45	14,67	-	51,36	22,30	-	50,76	22,60
Am. + 0,150 mm	3,34	48,56	20,79	3,10	42,90	27,42	2,24	42,05	28,45
Am. - 0,150 mm + 0,106 mm	5,24	55,65	15,68	4,84	50,40	21,45	4,10	47,32	25,04
Am. - 0,106 mm + 0,074 mm	11,73	56,37	16,30	12,46	52,22	21,09	11,75	49,74	24,29
Am. - 0,074 mm + 0,053 mm	18,97	56,05	17,92	20,02	51,22	23,92	19,28	48,45	26,91
Am. 0,053 mm + 0,044 mm	9,98	55,47	18,50	8,54	50,26	27,15	7,52	46,26	30,61
Am. - 0,044 mm + 0,037 mm	8,89	54,21	20,05	9,55	49,86	28,24	10,78	47,29	28,75
Am. - 0,037 mm + 0,025 mm	16,36	57,36	15,97	17,56	47,88	27,66	15,41	47,57	28,38
Am. - 0,025 mm + 0,020 mm	5,22	60,90	10,13	5,58	52,19	21,79	6,04	54,14	18,69
Am. - 0,020 mm	20,26	62,88	5,29	18,34	56,99	10,40	22,88	59,09	8,67

Para o fluxo de concentrado, verifica-se na tabela 3 que, os teores de ferro das amostras eleva-se a medida que decresce a faixa granulométrica, exceto para amostra 1. Mesma observação, porém ao contrário, para os teores de SiO₂, onde a medida em que decresce a faixa granulométrica abaixa-se o teor. Os teores de SiO₂ para a faixa acima de 0,150 mm totalizando aproximadamente 2,0% da massa total e teoricamente fora de especificação que atualmente corresponde a 4,0% de SiO₂, provavelmente associados ao grau de liberação, não compromete a especificação comercial.

Tabela 3 - Caracterização química (Fe e SiO₂) do fluxo de concentrado.

Fluxo de Concentrado	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	(%) Retido	Fe	SiO ₂	(%) Retido	Fe	SiO ₂	(%) Retido	Fe	SiO ₂
Amostra cabeça	-	67,05	2,36	-	66,44	3,40	-	66,92	2,74
Amostra cabeça calculada	-	67,02	2,34	-	66,15	3,29	-	66,69	2,72
Am. + 0,150 mm	2,06	60,36	6,69	2,30	58,88	8,48	1,91	61,30	5,92
Am. - 0,150 mm + 0,106 mm	5,62	65,06	3,55	6,74	64,64	4,31	5,53	65,11	3,53
Am. - 0,106 mm + 0,074 mm	16,58	66,82	2,38	19,17	65,92	3,36	16,09	66,12	3,22
Am. - 0,074 mm + 0,053 mm	27,62	67,51	1,89	28,39	66,44	3,19	25,64	66,80	3,06
Am. 0,053 mm + 0,044 mm	11,51	67,63	1,94	10,19	66,58	3,10	10,46	66,89	2,81
Am. - 0,044 mm + 0,037 mm	10,54	67,10	2,39	12,00	66,60	3,19	12,04	67,21	2,28
Am. - 0,037 mm + 0,025 mm	14,10	67,14	2,58	13,57	66,97	2,58	17,11	67,27	2,06
Am. - 0,025 mm + 0,020 mm	3,80	66,91	2,27	2,94	66,96	2,59	3,95	67,64	1,79
Am. - 0,020 mm	8,17	67,71	1,93	4,70	66,21	2,85	7,27	67,22	1,61

Já no fluxo de rejeito, observa-se na tabela 4 que os teores de ferro variam de 16% a 44% entre as faixas 0,150 mm a 0,020 mm, chegando a 56% Fe abaixo de 0,020 mm.

Tabela 4 - Caracterização química (Fe e SiO₂) do fluxo de rejeito

Fluxo de Rejeito	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	(%) Retido	Fe	SiO ₂	(%) Retido	Fe	SiO ₂	(%) Retido	Fe	SiO ₂
Amostra cabeça	-	37,93	40,58	-	26,50	57,80	-	32,49	47,51
Amostra cabeça calculada	-	38,04	40,71	-	26,43	56,44	-	32,57	46,15
Am. + 0,150 mm	6,36	40,32	29,75	7,13	33,58	38,53	3,59	36,52	34,28
Am. - 0,150 mm + 0,106 mm	7,57	43,16	31,39	7,50	32,02	45,25	5,09	37,29	37,33
Am. - 0,106 mm + 0,074 mm	15,11	38,83	40,04	15,00	26,87	58,62	10,91	32,60	48,01
Am. - 0,074 mm + 0,053 mm	19,08	30,38	53,91	19,88	20,21	66,62	16,20	23,81	61,53
Am. 0,053 mm + 0,044 mm	8,17	26,33	60,14	8,15	16,42	74,36	6,93	19,48	69,55
Am. - 0,044 mm + 0,037 mm	8,33	26,75	59,41	9,37	16,61	75,02	8,04	19,44	69,80
Am. - 0,037 mm + 0,025 mm	13,72	32,24	51,49	15,73	18,84	69,24	15,09	21,95	64,32
Am. - 0,025 mm + 0,020 mm	3,89	44,71	32,04	2,94	28,28	54,91	5,64	30,61	51,74
Am. - 0,020 mm	17,77	56,29	10,87	14,30	48,22	18,71	28,50	49,09	16,68

Em termos de desempenho mássico, nota-se na figura 5 (a) que, a recuperação mássica média encontra-se na ordem de pouco mais de 60% para este processo de concentração. Observa-se valores mais expressivos (em torno de 65%), compreendidos na faixa granulométrica entre - 0,074 mm a + 0,020 mm. Acima de 0,074 mm e abaixo de 0,020 mm se obtém valores inferiores a 55%. A recuperação mássica global e por faixa apesar de comportarem de maneira semelhante, apresenta patamares diferentes, provavelmente associados aos teores de alimentação da concentração magnética, grau de liberação das partículas e sua distribuição granulométrica, mas também fortemente pela composição mineralógica de cada litologia em cada faixa granulométrica. Neste sentido, sem o conhecimento prévio das características do ROM, os ajustes das variáveis de processo, do conjunto de equipamentos da concentração magnética, tornam-se vulneráveis [8].

Já a recuperação metalúrgica observada na figura 5 (b), apresenta uma recuperação global na ordem de 76%. Nota-se que os valores mais expressivos (em torno de 83%), encontram-se também compreendidos na faixa granulométrica entre (- 0,074 mm a + 0,020 mm), acompanhando a mesma faixa de melhor recuperação mássica. Acima de 0,074 mm e abaixo de 0,020 mm a recuperação metalúrgica apresenta valores da ordem de 60%. A máxima recuperação mássica e metalúrgica observada encontra-se provavelmente associadas ao menor percentual granulométrico na fração menor que 0,020 mm, somado a uma maior presença da hematita martítica e menor da goethita botrioidal. Por outro lado, a mínima recuperação mássica e metalúrgica ocorreu na inversão da faixa granulométrica e proporção dos minerais descritos acima.

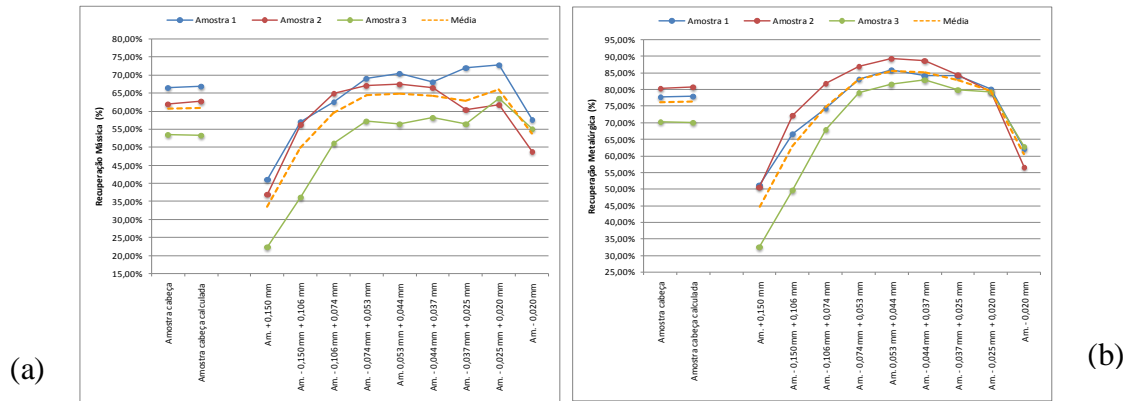


Figura 5 - Recuperação mássica (a) e metalúrgica (b).

Nota-se pelos resultados apresentados que o circuito de separação magnética estudado está eficiente para o minério em questão, principalmente na faixa entre 0,074 e 0,020mm, o que pode ser feito para melhorar o desempenho é mais uma etapa cleaner nas faixas acima de 0,074 e abaixo de 0,020mm a fim de melhorar a recuperação global, principalmente dos tipos de goethita

CONCLUSÕES

- Observou-se nos estudos de caracterização que, a alimentação do circuito apresenta alto grau de liberação, oriundo da própria característica do minério, propiciando além de uma melhor concentração dos minérios úteis de interesse, a dispensa de métodos de fragmentação e/ou cominuição e menor OPEX.;
- As granulometrias de cada fluxo apresentam praticamente o mesmo comportamento quando comparadas entre si;
- Quanto a mineralogia, apesar da variação em termos de tipologia e seu percentual de participação na composição do ROM, não há desaparecimento ou variação brusca dos minerais presentes em todos os fluxos analisados, exceto para goethita terrosa praticamente nula no fluxo de concentrado;
- A granuloquímica permitiu identificar que tanto para as amostras de alimentação, quanto para as de concentrado, há um enriquecimento do teor de ferro a medida que decresce a faixa granulométrica, e abaixo do limite crítico de trabalho do equipamento de concentração utilizado neste estudo, encontra-se cerca de 10% da massa de alimentação, o que justifica altos teores de ferro no rejeito;
- O circuito de concentração magnética avaliado apresenta boa eficiência em termos mássicos e metalúrgicos, porém condicionado a dois fatores principais: mineralogia e granulometria de alimentação.

REFERÊNCIAS

1. J. Svoboda. Magnetic Techniques for the Treatment of Materials. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
2. G.A. Gross, Industrial and genetic models for iron ore in Iron Formations. In: Kirkhan, R.V. et al. Mineral deposit modeling; Geological Association of Canada. 40; 151-170. 1993.
3. D. Jiles. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. CRC Press, New York, 2016.
4. J.R. Santos. Caracterização Mineral Circuito Separação Magnética de Minério de Ferro. Ouro Preto: PCM, 2015.
5. W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 2 ed. London: Longmans Scientific & Technical, 1992.
6. J. J. Poveromo. Iron Ores. In: The Aise Steel Foundation. (Ed). Ironmaking. Pittsburgh: 1999.
7. C. Klein. Mineral Science, John Wiley & Sons, 22 editions, New York, 2002.
8. V. Karmazin, et al. The energy saving technology of beneficiation of iron ore. Magnetic and Electrical Separation. 11(4), 211-224, 2002.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE YACIMIENTOS AURÍFEROS BENEFICIADOS ARTESANALMENTE CON MERCURIO EN EL NORDESTE DEL DEPARTAMENTO DE ANTIOQUIA – COLOMBIA
CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF GOLD DEPOSITS ARTISANALLY PROCESSED USING MERCURY IN NORTHEAST OF THE ANTIOQUIA REGION - COLOMBIA

Echeverry, L.¹, Cataño, J.¹, Rojas, N.¹

¹Universidad Nacional de Colombia, Instituto de minerales CIMEX, Carrera 65 No. 63-20, Bloque 54, Medellín, Colombia.
E-mail: ljecheverryv@unal.edu.co

RESUMEN

El beneficio de yacimientos auríferos por métodos artesanales con mercurio plantea uno de los más difíciles retos ambientales y de salud pública en el nordeste del departamento de Antioquia - Colombia, principalmente porque se estiman emisiones de entre 50 y 100 toneladas de mercurio por año asociadas a este tipo de minería. En este trabajo se presenta la caracterización química y mineralógica de tres yacimientos auríferos ubicados en nordeste del departamento de Antioquia, actualmente beneficiados artesanalmente con mercurio, a través de técnicas experimentales de caracterización como DRX, FRX, SEM y ensayo a la llama, lo cual permite establecer cómo se encuentra el oro dentro del depósito, con el fin de aportar información fundamental que permita plantear procesos metalúrgicos alternos que eleven la recuperación de dicho metal sin el uso del mercurio.

Palabras Clave: caracterización de minerales, oro, mercurio.

ABSTRACT

The benefit of goldfields by artisanal methods with mercury poses one the most difficult environmental challenges and public health in the northeast of Antioquia – Colombia, because mercury emissions may be between 50 and 100 tons per year associated with artisanal gold mining. In this paper is presented a chemical and mineralogical characterization of three gold fields, located in the northeast region of Antioquia, actually benefited artisanally with mercury through experimental techniques such as XRD, XRF, SEM and fire assay, that establish how is the gold associated within the reservoir, in order to provide fundamental information that determines the type of metallurgical process to be used for efficient gold recovery without the use of mercury.

Keywords: minerals characterization, gold, mercury.

INTRODUCCIÓN

La minería del oro artesanal y en pequeña escala es una fuente importante de ingresos para los mineros, especialmente en comunidades y regiones rurales donde las alternativas económicas son sumamente limitadas [1]. A nivel mundial este tipo de minería consume cerca de 1.000

ton por año de mercurio, lo cual es más del 30% del mercurio consumido en el mundo [2]. Las emisiones de mercurio al medio ambiente por la minería artesanal de oro tienen graves implicaciones en la salud de las personas y en el medio ambiente, actualmente existen de 10 a 15 millones de mineros artesanales y pequeños mineros dedicados a la extracción de oro en todo el mundo [3].

En las zonas mineras al nordeste de Antioquia – Colombia, la escala de contaminación por mercurio es alarmante, pues las actividades mineras se llevan a cabo sin asistencia técnica y de manera rudimentaria. El procesamiento del mineral aurífero de forma artesanal consiste en la adición de mercurio a todo el mineral que contiene el metal precioso y luego la mezcla de mercurio – mineral es molida en pequeños molinos de bolas conocidos como “cocos”, este proceso es conocido como amalgamación del mineral, este proceso propicia la pérdida de mercurio en relaves y efluentes. Se estima que en el año 2.007 las emisiones anuales de mercurio de las minas artesanales en Colombia eran entre 50 y 100 toneladas [4], sin embargo se cree que en la actualidad las emisiones de mercurio son mucho mayores debido al buen precio del oro en los últimos años.

Es probable que Colombia sea la tercera mayor fuente de emisión de mercurio por minería artesanal de oro a nivel mundial, después de China que emite entre 240 a 650 toneladas de mercurio por año e Indonesia, cuya emisión de mercurio oscila entre 130 a 160 toneladas por año [4]. Para mitigar las emisiones de mercurio causadas por la minería artesanal de oro se requiere tener una comprensión profunda en aspectos técnicos, como lo son las actividades de procesamiento, y de la naturaleza geoquímica del mineral [5], [6].

La caracterización de yacimientos es fundamental en los estudios mineros modernos, pues en el campo del procesamiento de minerales auríferos constituye una herramienta útil en la definición y evaluación de procesos de beneficio, ya que una correcta caracterización puede evitar la realización de operaciones metalúrgicas inadecuadas [7]. Dentro de las técnicas de caracterización a utilizar en este trabajo se tienen: difracción de rayos X, microscopía electrónica, fluorescencia de rayos X y ensayo a la llama con terminación por espectrofotometría de absorción atómica.

EXPERIMENTAL

Fueron identificados tres yacimientos auríferos beneficiados artesanalmente con mercurio en el nordeste del departamento de Antioquia – Colombia, los cuales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Yacimientos auríferos identificados.

Mina	Coordenada
La Campana (a)	N 07°05'18.7'' W 74°42'29.5''
Asoplayon (b)	N 07°05'28.9'' W 74°42'06.5''
Providencia (c)	N 07°03'44.9'' W 74°41'39.5''

De cada uno de estos yacimientos se tomaron muestras representativas de mineral en cabeza de molienda, para su posterior caracterización, como se observa en la Figura 1.



Figura 1. Fotografías de las muestras de mineral tomadas en cada uno de los yacimientos auríferos.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Al determinar la concentración de oro a cada una de las muestras por ensayo al fuego con terminación por espectrofotometría de absorción atómica se encontró que el mineral de la mina la Campana presenta un contenido de oro de 2,0 ppm. El mineral proveniente de la mina Asoplayon presenta un contenido de oro de 1,3 ppm y el mineral de la mina Providencia presenta un contenido de oro de 61,3 ppm.

Los resultados de la caracterización química, mediante FRX, se muestran en la Tabla 2. Es posible apreciar para todas las muestras un alto porcentaje sílice, todas las muestras presentan contenidos importantes de hierro, azufre y aluminio, asociados eventualmente a sulfuros de hierro como pirita y a aluminosilicatos, respectivamente. La única muestra que no presenta contenidos importantes de calcio, asociado probablemente a calcita, es la muestra correspondiente a la mina Asoplayon.

Tabla 2. Análisis químico por FRX del mineral tomado en cada una de las minas, expresado en porcentaje de óxidos.

Óxido	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO
(a)	60,96	0,59	12,54	6,53	0,18	2,56	2,98	0,7	3,3	0,16	4,07	0,31	0	0,2	0,2
(b)	62,79	0,52	13,19	5,8	0,19	1,62	3,4	0,69	4,7	0,16	3,45	0,2	0,1	0	0,03
(c)	72,43	0,03	3,69	7,35	0,12	N.D.	1,97	N.D.	1,4	N.D.	3,1	0,39	0,1	2,2	2,42

Los análisis de DRX se utilizaron para determinar las fases minerales mayoritarias presentes en cada una de las muestras, como se muestra en la Figura 2. Para el caso de la mina La campana, el mineral está compuesto mayoritariamente por cuarzo (Q), moscovita (Mu), calcita (Ca), pirita (Py) y zeolitas (Ze) (Figura 2a). En el mineral proveniente de la mina Asoplayon las fases minerales mayoritarias presentes corresponden a cuarzo (Q), zeolitas (Ze), microclino (MI), magnesita (Ma) y albita (Ab) (Figura 2b). En la mina Providencia las fases minerales mayoritarias son cuarzo (Q), pirita (Py), zeolitas (Ze), galena (Ga) y magnetita (Mg) (Figura 2c).

Imágenes de microscopía electrónica de barrido con sus correspondientes resultados EDX, se muestran en las Figuras 3, 4 y 5. Para el caso del mineral proveniente de la mina La campana (Figura 3) se observa la presencia de pirita, cuarzo y esfalerita (Figura 3b), además se puede apreciar partículas de galena incrustadas en la pirita (Figura 3a).

(a)

(b)

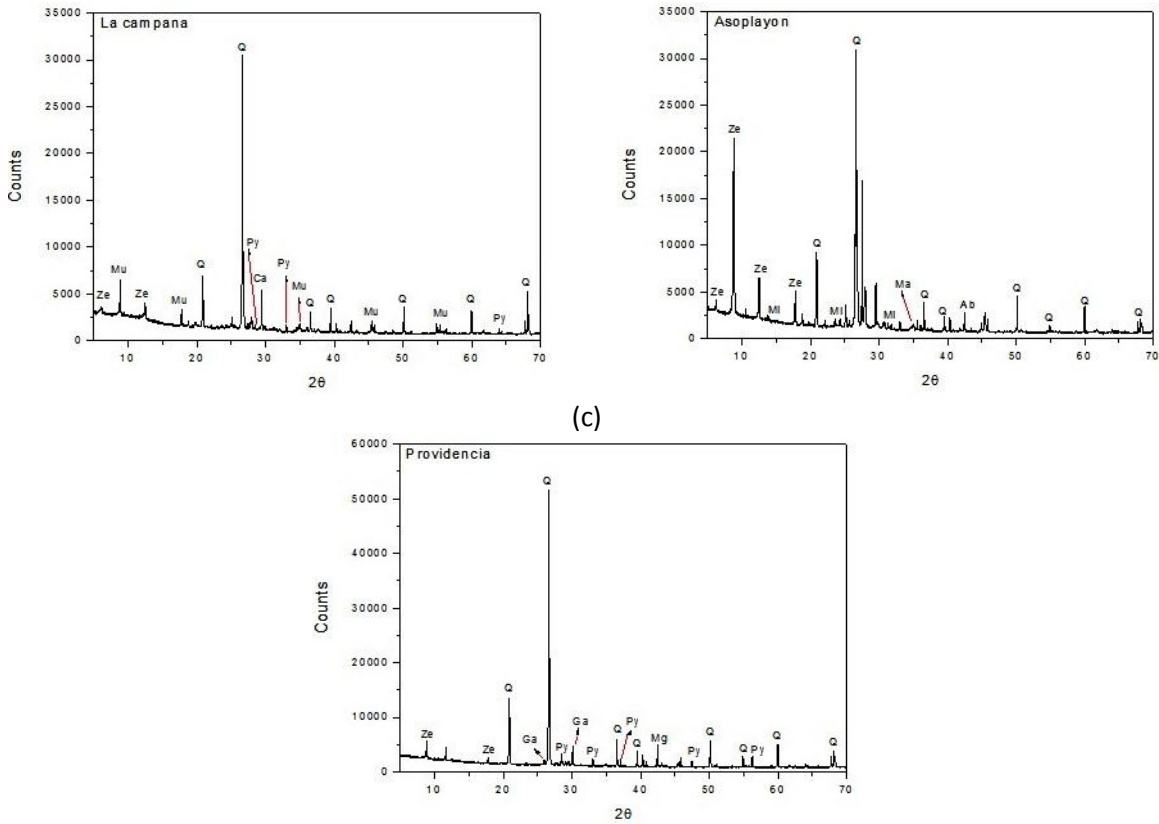


Figura 2: Análisis por DRX de las muestras de mineral de las minas, (a) La Campana, (b) Azoplayón, (c) Providencia.

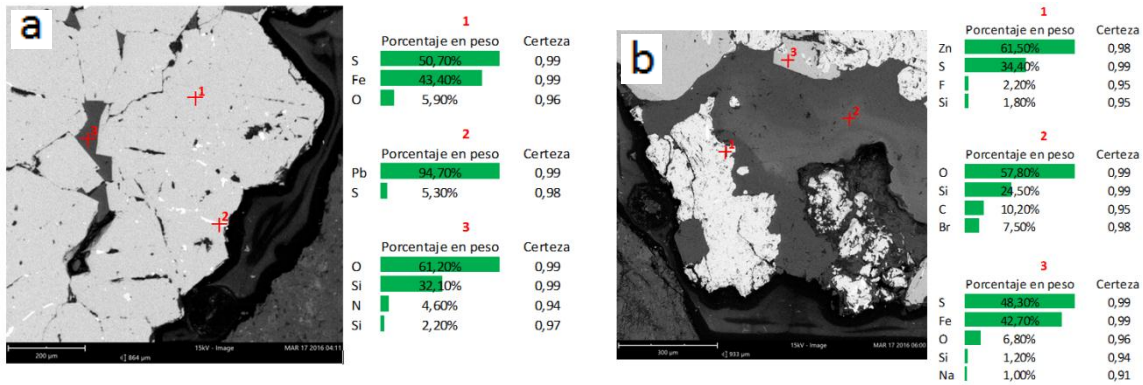


Figura 3: SEM con su respectivo EDX para el mineral de la mina La campana.

Al analizar el mineral de la mina Asoplayon, se observa la presencia de blenda, cuarzo, pirita, galena y plomo (Figura 4a), al parecer las partículas de plomo se encuentra rellenando fracturas de los granos de pirita (Figura 4b).

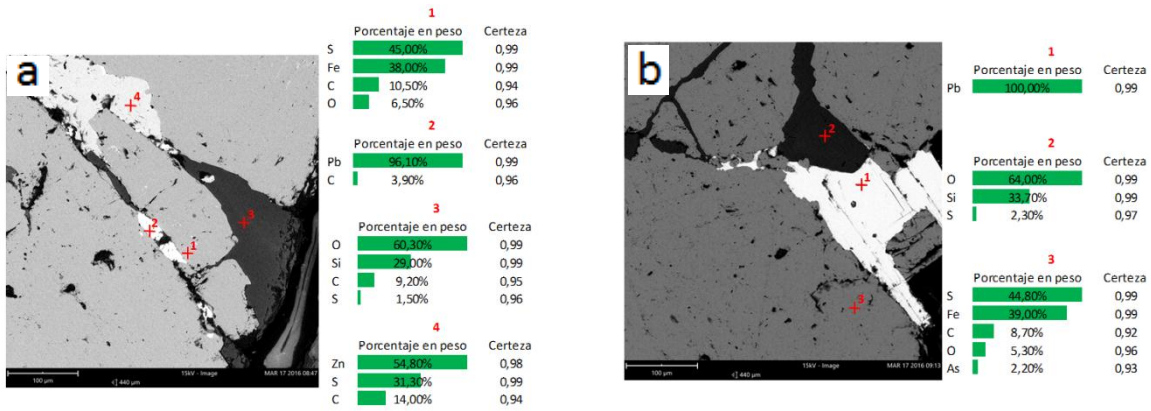


Figura 3: SEM con su respectivo EDX para el mineral de la mina Asoplayon.

Para el caso del mineral proveniente de la mina Providencia se puede observar esfalerita, pirita y granos de oro diseminados en ambos sulfuros (Figura 5a), con el objetivo de resaltar los granos de oro dispersos en los sulfuros, la micrografía fue alterada en falso color observando los granos de oro en color rojo sobre pirita en color celeste y esfalerita en color amarillo (Figura 5b)

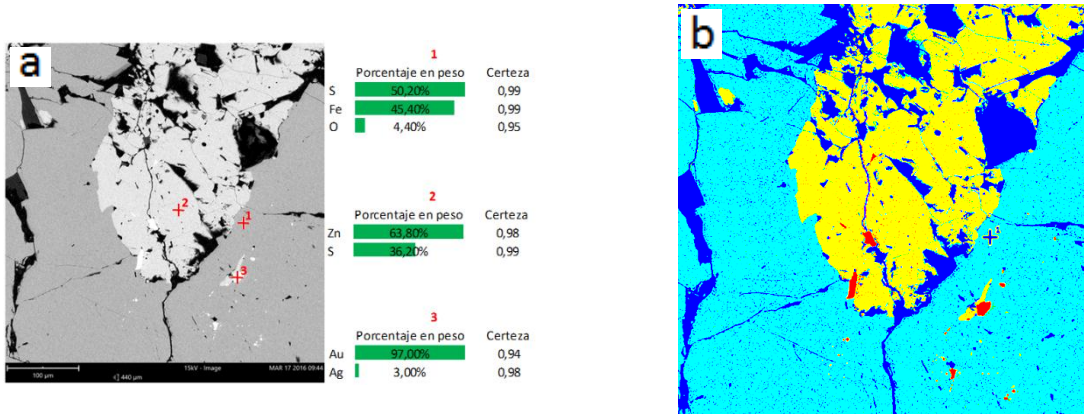


Figura 4: SEM con su respectivo EDX para el mineral de la mina Providencia.

CONCLUSIONES

Se lograron identificar tres yacimientos auríferos que en la actualidad son beneficiados artesanalmente con mercurio en el nordeste del departamento de Antioquia. De cada uno de estos yacimientos se tomaron muestras de mineral representativas para su caracterización por FRX, DRX, SEM y ensayo a la llama. Fue posible identificar una alta proporción de cuarzo en todas las muestras, sulfuros como pirita, galena y esfalerita, además en la muestra de la mina Providencia se evidencio la presencia de granos de oro. Estos resultados son el punto de partida para la siguiente etapa de caracterización metalúrgica y diseño del proceso de beneficio, que permita la recuperación de oro de estos yacimientos sin el uso de mercurio.

REFERENCIAS

- [1] Programa de las naciones unidas para el medio Ambiente, “El uso del minería del oro artesanal y en pequeña escala,” *Programa las Nac. Unidas para el medio Ambient.*, p. 20, 2008.
- [2] E. B. Swain, P. M. Jakus, G. Rice, F. Lupi, P. A. Maxson, J. M. Pacyna, A. Penn, S. J. Spiegel, and M. M. Veiga, “Socioeconomic Consequences of Mercury Use and Pollution,” *AMBIO A J. Hum. Environ.*, vol. 36, no. 1, pp. 45–61, Feb. 2007.
- [3] P. Cordy, M. M. Veiga, I. Salih, S. Al-Saadi, S. Console, O. Garcia, L. A. Mesa, P. C. Velásquez-López, and M. Roeser, “Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: The world’s highest per capita mercury pollution,” *Sci. Total Environ.*, vol. 410–411, pp. 154–160, Dec. 2011.
- [4] K. Telmer and M. M. Veiga, “World emissions of mercury from small scale artisanal gold mining and the knowledge gaps about them,” *GMP Present. Rome*, 2008.
- [5] G. Hilson, “Abatement of mercury pollution in the small-scale gold mining industry: Restructuring the policy and research agendas,” *Sci. Total Environ.*, vol. 362, no. 1–3, pp. 1–14, Jun. 2006.
- [6] G. Hilson, C. J. Hilson, and S. Pardie, “Improving awareness of mercury pollution in small-scale gold mining communities: Challenges and ways forward in rural Ghana,” *Environ. Res.*, vol. 103, no. 2, pp. 275–287, Feb. 2007.
- [7] INGEOMINAS and JICA, *Técnicas mineralógicas, químicas y metalúrgicas para la caracterización de menas auríferas*, 1st ed. Colombia.

SPATIAL DISTRIBUTION OF LAYER CHARGE IN A BENTONITE DEPOSIT, A POWERFUL TOOL FOR MINE PLANNING
DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LA CARGA FOLIAR EN UN DEPÓSITO DE BENTONITAS, UNA HERRAMIENTA PODEROSA PARA PLANIFICACIÓN DE MINAS

Gabriel G. Machado*¹, Georgios Christidis², Norberto Dani³, André Mexias³, Henrique Kahn¹

¹Escola politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, São Paulo-Brazil.

²Technical University of Crete, Akrotiri 73100 Chania, Greece

³Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Av. Bento Goncalves, 9500 Porto Alegre, Brazil.

E-mail Address of Corresponding Author: machagg@gmail.com

ABSTRACT:

Bentonite mining, blending and first stages of raw processing are usually planned based on physical properties and smectite content of the bulk material, in order to appoint a proper market destination. What if there was a structural feature from smectitic phases that could establish feasibility for advanced and high added-value applications, right from the beginning? Moreover, if a rational spatial distribution can be established with simple characterization methods base on XRD and crystal chemistry, then is possible to develop a mine planning methodology that could incorporate another innovative key parameter. Most readers would agree on the fact that layer charge is the most determinant property from smectitic phases present in bentonite deposits, to comprehend the overall interaction behavior for scientific and industrial uses. The present study addresses all these variables but essentially the last one mentioned by trying to establish layer charge spatial distribution in a diagenetic bentonite deposit. To test practical implications of the trend observed, a second stage of the project studies the organophilicity of pure Mg²⁺ rich montmorillonite with mainly Ca²⁺ in exchangeable position present in samples as a function of their layer charge and spatial location. This work must be described as an ongoing research project; that has recently added 15 new samples from different South American Bentonites, three of those from Argentina. Nevertheless, in order to support this approach with conclusive results, a good sampling campaign is required. Consequently, and for the purpose of JATRAMI, we present data from an extensive study over an ideal bentonite bed at Bañado de Medina, located 20 km from Melo, Northern Uruguay; it is a stratiform bed without signs of illitization and having economic potential. For the tridimensional model, four profiles were sampled, two coming from boreholes and two from fresh cut samples over the mining front; 21 samples were analyzed over the four profiles. It is essential to outstand that an effort has been made to quantify layer charge, despite all the debate surrounding methodologies and its implications on charge magnitude, heterogeneity of charge (distribution) and location. However, regardless of the magnitude of layer charge, what this new approach proposes is the observation of how this property is distributed along the deposit, in order to use the rational trends. Suggesting a powerful tool for mine planning.

Key Words: Bentonite, Layer charge, Mine planning, Montmorillonite, XRD.

RESUMEN:

La explotación, homogenización y primeras etapas en el procesamiento de Bentonitas, son usualmente planificadas tomando como base propiedades físicas y el contenido de esmectitas

en el material bruto, para definir el segmento de mercado apropiado. Qué tal si utilizando parámetros estructurales presentes en las fases esmectíticas, se establece la factibilidad de uso para aplicaciones de avanzada y mayor valor agregado desde el inicio? Más aún, si se puede establecer una distribución espacial racional por medio de técnicas simples de caracterización basados en DRX y química cristalina, entonces es posible desarrollar una metodología de planificación minera capaz de incorporar este novedoso parámetro clave. La mayoría de los lectores concordaran con el hecho de que la carga foliar es la propiedad más determinante de las esmectitas presentes en un depósito de bentonitas, para comprender el desempeño y comportamiento en aplicaciones científicas e industriales. El presente trabajo aborda varios parámetros pero principalmente este último mencionado, estableciendo la distribución espacial de la carga foliar para un depósito diagenético. Para examinar las implicaciones prácticas de las tendencias observadas, una segunda etapa de esta investigación estudia la organofilización de estas Montmorillonitas ricas en Mg^{2+} conteniendo principalmente Ca^{2+} en posición intercambiable, en función de las magnitudes de carga foliar y su ubicación espacial. Este trabajo debe ser descrito como un proyecto de investigación en pleno desarrollo, que ha incorporado recientemente 15 nuevas muestras provenientes de varios depósitos de Bentonitas suramericanas, tres de ellas Argentinas. Sin embargo, y con la intención de respaldar los argumentos de este estudio, se requiere de una campaña exhaustiva de muestreo para cada depósito. Por consiguiente, y orientado al JATTRAMI, presentamos datos de un estudio extenso realizado sobre un depósito de bentonitas localizado en Bañado de Medina, a 20 Km de la ciudad de Melo, al Norte de Uruguay; se trata de un lecho estratiforme sin señales de illitization e teniendo potencial económico. Para el modelaje tridimensional, se muestrearon cuatro perfiles, siendo dos provenientes de testigos de perforación y los otros dos fueron tomados de frentes de explotación frescos para un total de 21 muestras. Es esencial resaltar que realizo un esfuerzo hecho para cuantificar las cargas foliares, a pesar del debate existente en torno a las metodologías y sus implicaciones sobre la magnitud, heterogeneidad, distribución y localización de la carga foliar. Sin embargo, independientemente de los valores arrojados para cargas foliares puntuales, lo que este nuevo modelo propone es la observación de las fluctuaciones racionales de las propiedades a lo largo del depósito, para poder descifrar las tendencias en las propiedades y su distribución espacial. Sugiriendo de esta manera una herramienta poderosa en la planificación de explotación.

MATERIALS AND METHODS

XRD: 21 samples were analyzed on XRD as non-oriented powder and less than 1 μm size fraction to acquire almost monomineralic diffraction pattern. Whole rock analysis will establish major mineral phases present; homogeneity of trioctahedral nature for montmorillonite and together with XRF chemical analyses through molar estimations is also possible to establish a semi-quantitative comparison of mineral phases proportions, present in each pattern, and how it fluctuates as function of depth. As for the clay fraction size, air-dried samples vs. ethylene glycol solvated will determine swelling behaviour. Also sodium saturation, potassium saturation and organo-clays were analyzed. Scanning electron microscopy (SEM) was performed in a JEOL 6060 SEM. The samples were mounted on metallic stubs using a double stick electrically-conductive carbon tape, and coated with gold and carbon as is usually done in UFRGS Geosciences Department for better imaging. The optical microscopy was performed with a Leika DMLP optical microscope. Freshly cut bentonite samples were mounted on petrographic slides with a special glue to avoid fracture when swelling. Then they were dry polished to $\sim 100 \mu m$ thickness. A set of 20 samples were analyzed on a PerkinElmer thermogravimetric analyzer TGA 6. The thermal analysis was run up to $920^\circ C$ on a heating ramp of $20^\circ C$ per minute. Samples were finely ground and the initial mass used varied from 15 mg to 30 mg. Chemical analysis of whole rock and $<1\mu m$ size fraction was determined by using the

X-ray fluorescence (XRF) technique, using an S 2 Ranger EDX spectrometer by Bruker. A total of 42 samples and ten random control duplicates were used to prepare fusion beads. Cation Exchange Capacity (C.E.C) was estimated by the ammonium acetate method (NH_3) and concentrations were measured using a Spectrometer with lithium-ion battery Hach DR 2800. Mineral phases identification and quantification: From whole rock XRD traces of random powder samples, it was possible to observe a variation on the mineralogical distribution as a function of depth on all profiles. Major mineral phases identified where: dioctahedral smectite and quartz, with K-feldspar and albite as minor component. One of the 21 samples (profile C at 1.4 m depth) contains a small proportion of illite.

MOST RELEVANT RESULTS THUS FAR:

- Decrease of SiO_2 and increase of Al_2O_3 contents are in accordance with observations in random XRD traces and LOI about increasing clay content as a function of depth.
- Increase of CaO with depth is probably associated with smectite interlayer.
- K_2O and Na_2O both tend to decrease with depth, suggesting that probably there is not a single feldspar phase and they are decreasing as a function of depth, similar to quartz at the expense of Ca –Montmorillonite. We can state that albite and K-feldspar are present in Melo (Uruguay)
- Fe_2O_3 content along the profiles tends to have a non-systematic behavior, probably due to the presence of some oxides not detected by XRD. There is a general trend to increase with depth, suggesting that it is located mainly as octahedral substitutions (as Fe^{3+}).
- MgO also tends to increase with depth. It is relatively high along the profile (up to more than 6%). Magnesium is present as octahedral substitution and is perhaps the major factor for high layer charge on all samples.
- Other interesting features can be deduced from TiO_2 being more abundant at the middle of the bed. This feature could have important implications in terms of the known tendency of Ti to be an immobile element and diagenetic characteristics. Same for P_2O_5 , present in very low amounts and located only in boreholes B and C. If these locations are plotted on the base map with respect to the other two sampling locations, one can notice that these two samples are located in the middle, whereas F1 and F2 are in the northwest boundaries of the occurrence. The same trend was observed in chemical analyses of the $<1\mu\text{m}$ size fractions.
- When zooming the 001 region, is possible to observe the clear trend to decrease layer charge on top and bottom of the deposit, or, in other words to increase in the middle.

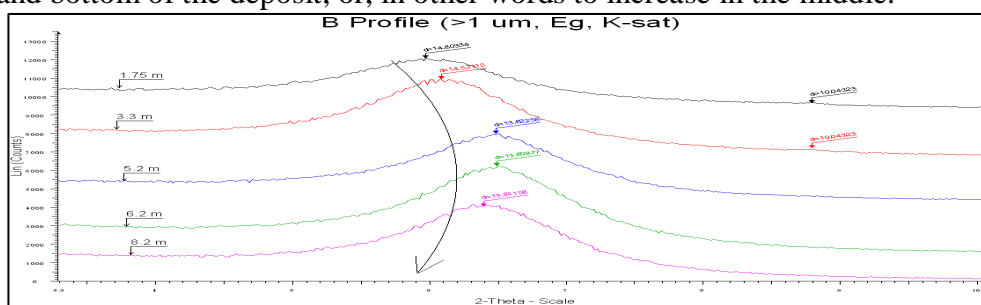


Figure 1 - D spacing variations of the 001 peak poison on B profile as a function of Depth.

Source: G. Machado, et al. 2012, unpublished work. (The legend can not be read)

Figure 2 shows set of figures illustrating the way layer charge is spatially distributed along the mentioned occurrence. A normal expansion from air dried to ethylene glycol treated sample of 1.5 Å, expandability corresponding to 2EG-EG. As for the Organophilic clay expandability, the peak at 17,46 Å is characteristic of a bilayer amine intercalation. At a first glance, all

organophilic XRD patterns show a similar expandability in terms of they're 001 ($C_{12}H_{28}ClN$)-Montmorillonite peak position, ranging from 17.05 Å to 17.68 Å. They could all be considered as bilayer sorbed organoclay according size of the alkyl chain used, and the known sorption isotherm (Boyd and Jaynes, 1994). Despite the slight d-spacing differences among samples, there is a well-defined positive relationship between layer charge and position of the 001 peak of the organophilic smectites. This is a clear indication that the position of the 001 peak is related to the magnitude of layer charge.

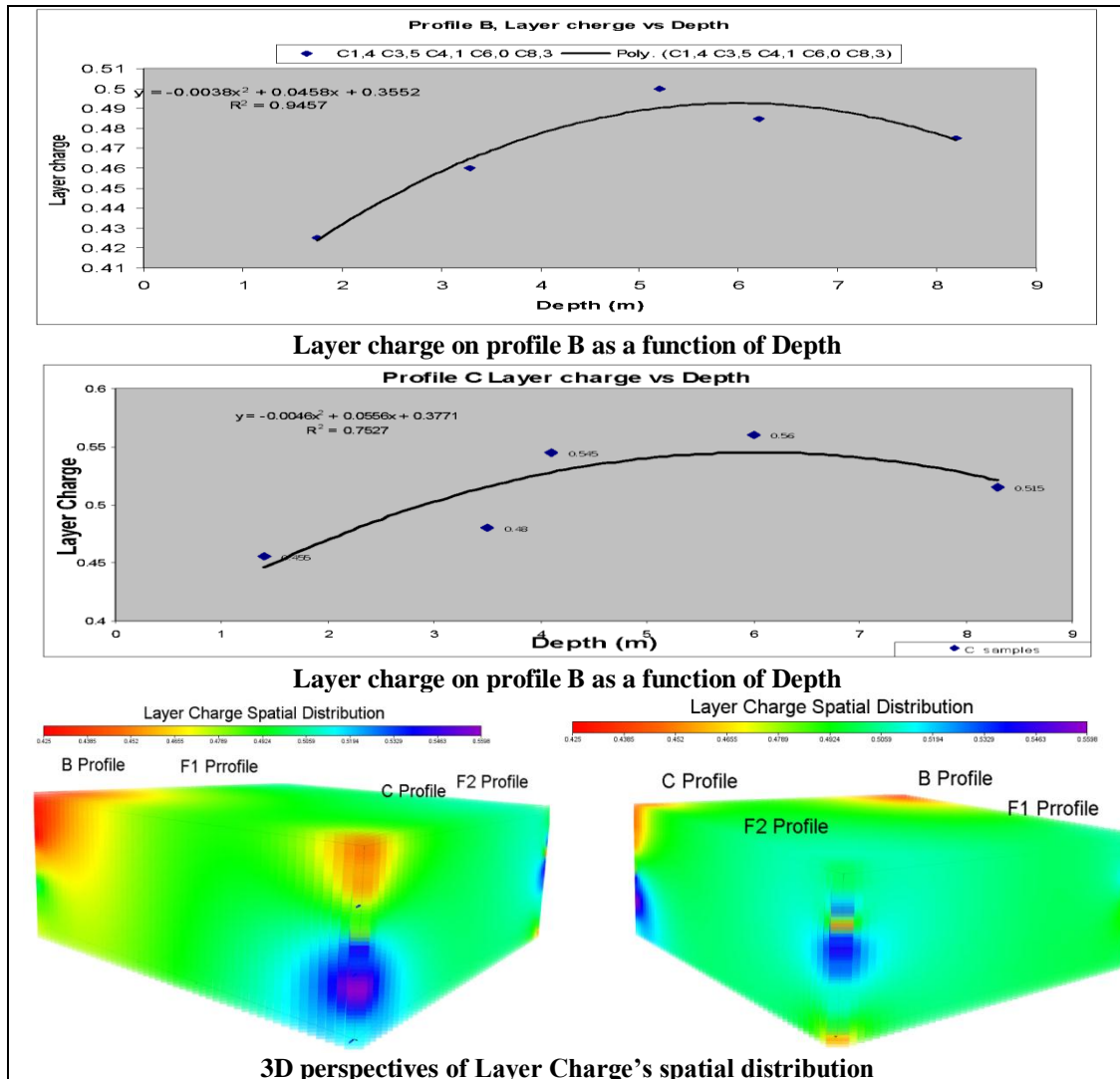


Figure 2 -Compendium of graphical evidence regarding layer charge spatial distribution

Source: G. Machado, et al. 2012, unpublished work.

An interesting trend was observed when the peak position was plotted vs depth (Figure 3); the d-spacing increases towards middle of the bentonite bed, and decreasing again towards the bottom, similar to the variation of layer charge.

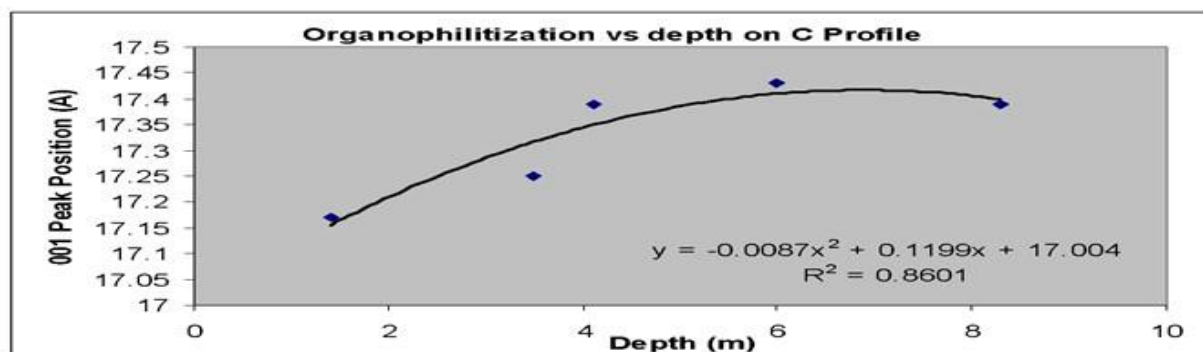


Figure 3 - 001 peak position for organophilic C profile as a function of depth

Source: G. Machado, et al. 2012, unpublished work.

CONCLUSIONS

Mineralogical composition observed on whole rock XRD traces showed an increasing content of the smectitic phase as a function of depth, going from 30% to 50% at around 1.5 m depth to 90 to 96% at a depth ranging 7 to 8.3 m depth. Major mineral phases identified were Mg rich dioctahedral montmorillonite with mainly Ca^{2+} in exchangeable position, quartz, feldspar (albite and K-feldspar) and as trace phases we observed illite and zeolites (heulandite-clinoptilolite). XRF chemical analysis results are also in agreement with this vertical tendencies, expressed in a notable decrease of SiO_2 , K_2O , Na_2O indicating less quartz and feldspar species; and with increasing of MgO as octahedral substitution representing the main source of layer charge, Al_2O_3 most octahedral but also in a rather small amount as tetrahedral substitutions, Fe_2O_3 presumably octahedral and CaO compensating electrical charge disequilibrium. Regardless CEC or layer charge magnitudes (that where also estimated by known methods), observed tendencies where used to search for a correlations with respect to organophilization results. XRD patterns of organophilic clays showed a tendency on expandability as a function of layer charge by their 001 ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{ClN}$)-montmorillonite peak position, ranging from 17.05 Å to 17.68 Å. They could all be considered as bilayer intercalated organoclay complexes, classically expected at 17.46 Å according size of the alkyl chain used, and the known sorption isotherm. The slight variances are indicating the presence of non-intercalated sheets due to charge heterogeneity. The tendencies observed for layer charge spatial distribution are probably related to gradual variations of permeability and water/rock ratio during early alteration, the middle zone of the bed with higher layer charge values also has showed very frequent presence of spherulitic textures that belonged originally of opal-CT but was replaced by recrystallized quartz unlike top and bottom of the bed, also zeolites XRD traces were only found in samples located at similar depths, indicating that water rock ratio close to the threshold where zeolites are favored with respect to smectites as a product of alteration. We believe that more relevant than the trend itself it is the fact that diagenetic processes and alteration implicit on bentonite occurrences, tend to have a gradual cryptic, and rational distribution; directly relative to formation environment characteristics and preservation afterwards. Some direct implications could be applied to bentonite mining. It is the usual practice to estimate the quantity of reactants when trying to stimulate cation exchange according to the smectite proportion within the bentonite. Physical parameters like layer charge are considered to be fixed.

REFERENCES:

- Ahmetr Mermut and G. Lagaly. Baseline studies of the clay minerals society source, layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers Clays

and Clay Minerals, Vol. 49, No. 5, 381–386, 2001.

- Bossi, J; Navarro, R. Esquema Preliminar sobre la Evolución Geológica del Uruguay durante el Periodo Cámbrico. Actas X Congreso Geológico Argentino. I: 346 – 350. Tucumán. Argentina. 1987.
- Calarge Liane Maria, Alain Meunier, Milton L.L. Formoso. A bentonite bed in the Acegua´ (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite. Journal of South American Earth Sciences 16 (2003) 187–198
- Calarge L., B. Lanson , A. Meunier, and M. L. Formoso, The smectitic minerals in a Bentonite deposit from Melo (Uruguay). Clay Minerals 38 (1) (2003) 25-34.
- Christidis G.E. (1998), Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. Clays and Clay Minerals 46: 379-399
- Christidis G. E., D. D. Eberl, Determination of Layer Charge characteristics of smectites, Clays and Clay minerals, Vol 51, No. 6,644-655,2003.
- Czímerov, J. Bujdák, R. Dohrmann, Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. Applied Clay Science 34 (2006) 2–13
- Elements magazine, Bentonites versatil clays. Vol 5 number 2, April 2009 issue.
- Meunier A, D. dani M, , Zahraoui M, Beaufort D, El Wartiti M, Fontaine D, Boukili B, El Mahi B (2005) Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif (northeast Morocco). Clays and Clay Minerals 53: 250-26
- Laird D. A., A. D. Scott, and T. E. Fenton. evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge 1. Clays and Clay Minerals, Vol. 37, No. 1, 41--46, 1989.
- Murray Haydn H., Clay sorbents: the mineralogy, processing and applications. Acta Geodyn. Geomater., Vol.2, No.2 (138), 131-138, 2005
- Petit S. , D. Righi, J. Madejova and A. Decarreau Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy, Clay Minerals (1998) 33,579-591
- Kaufhold S., Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites. Applied Clay Science 34 (2006) 14–21
- The Clay Mineral Society (CMS). “Workshop lecture Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals”. 1994, Volume 6.
- Rocha-Campos A.C., M.A. Basei, A.P. Nutman, Laura E. Kleiman, R. Varela, E. Llambias F.M. Canile, O. de C.R. da Rosa. 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina) and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U–Pb zircon geochronology evidence. Gondwana Research 19 (2011) 509–523.

FLOTAÇÃO DE AMFIBÓLIOS COM AMINA PRIMÁRIA E SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO

AMPHIBOLE FLOTATION WITH PRIMARY AMINE AND AMMONIUM QUATERNARY SALTS

Paulo Roberto de Magalhães Viana, Risia Magrióti Papini

Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627-Bairro Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte -MG Brasil (pviana@demin.ufmg.br)

RESUMO

Em regiões específicas das formações ferríferas são encontrados minérios de ferro associados a anfibólios, inossilatos que dificultam o processo de flotação. O Quadrilátero Ferrífero no Brasil, por exemplo, apresenta formações ferríferas bandadas proterozóicas e pode ser dividido em quatro zonas metamórficas em relação aos anfibólios (grunerita, cummingtonita, actinolita e tremolita). Esses minerais prejudicam o processo de flotação devido à sua estrutura cristalina característica e à química de suas superfícies que possibilita a disponibilização de íons na polpa, principalmente íons cálcio e magnésio, os quais podem adsorver nos outros minerais, impedindo a ação seletiva do coletor. Tendo em vista a dificuldade em se processar minérios de ferro portadores de anfibólios, milhões de toneladas de óxidos de ferro são perdidas anualmente. Neste trabalho foram realizados estudos detalhados com diferentes reagentes e anfibólios buscando-se entender o comportamento dos anfibólios, através de testes de microflotação e medidas de potencial zeta. Os resultados mostraram que sais quaternários de amônio podem ser utilizados como coletores de anfibólios e a mistura de um sal quaternário de amônio com dodecilamina indica um grande potencial para uso industrial.

Palavras chave: flotação de anfibólios, minério de ferro, sal quaternário, amônia

ABSTRACT

Iron ores associated with amphiboles can be encountered in some specific regions of the iron formations. Amphibole is a inosilicate that makes difficult the iron ore flotation process. The Iron Quadrangle in Brazil presents various proterozoic banded iron formations that can be divided into four metamorphic zones in relation to amphibole (grunerite, cummingtonite, actinolite and tremolite). These minerals hinder the flotation process due to the characteristic crystalline and chemical structure of their surfaces that allows the release of ions in the slurry, mainly calcium and magnesium ions, which can adsorb onto other minerals, preventing the reagents to achieve a selective collecting action. Given the difficulty of processing ores that contain amphibole minerals, millions of tons of iron oxides are annually lost. This work carried out microflotation tests and potential zeta measurements with different reagents and amphibole minerals, looking for understanding the behavior of amphiboles during the flotation process. The results showed that quaternary ammonium salts can be used as selective collectors for amphiboles and a mixture of a quaternary ammonium salt with dodecylamine indicatet a great potential for industrial process use.

Keywords: amphibole flotation, iron ore, quaternary salt, ammonium.

INTRODUÇÃO

A concentração química por laterização do ferro presente nas formações ferríferas bandadas

deu origem às maiores jazidas de minério de ferro do Brasil e do mundo. No Estado de Minas Gerais o quadrilátero ferrífero é um exemplo de grande concentração de hematita a partir destas formações^{[1][2]}. Os minerais de ferro incluem hematita, magnetita, silicatos, carbonatos e sulfetos. Os anfibólios, minerais pertencentes ao grupo dos silicatos, ocorrem eventualmente associados a minérios de ferro e são substâncias indesejáveis no beneficiamento de minérios de ferro. Os métodos de concentração usuais, quando usados para minérios de ferro anfibolíticos, não produzem em geral resultados satisfatórios e exigidos pelo mercado. Tendo em vista esta dificuldade milhões de toneladas de ferro na forma de diferentes óxidos de ferro são perdidas anualmente. Muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de avaliar o desempenho na flotação de minérios de ferro anfibolíticos. Silva^[3] realizou estudos de flotação com amostras de itabiríticos anfibolíticos do quadrilátero ferrífero. Os reagentes utilizados foram amido e amina. As análises em microsonda eletrônica e difratometria de raios-X nestes estudos identificaram a variedade cummingtonita nas amostras. Uma avaliação visual de lupa estereoscópica indicou grande contaminação de quartzo no concentrado nos primeiros ensaios. Os resultados mostraram alto teor de sílica no concentrado. A presença da cummingtonita pode ser uma das razões para a obtenção do resultado não satisfatório nos testes. Mesmo apresentando-se em pequena quantidade o anfibólio parece prejudicar a flotação, interferindo na ação do coletor e/ou do depressor. Estudos de Viana e Araujo^[4] sobre caracterização mineralógica de amostras de minério de ferro, revelaram a presença de alguns minerais do grupo da tremolita. Os anfibólios apresentaram-se em duas fases distintas, uma fase rica em Mg e Ca e a outra rica em Na, Ca, Mg, Al e Fe (hornblenda). Foram realizados vários testes de flotação padrão que não produziram resultados satisfatórios. Quando se aumentou a dosagem do coletor e intensificou-se a deslamagem, ocorreu a diminuição severa dos índices de recuperação e os testes continuaram apresentando teores de sílica inadequados no concentrado. Iwasaki^[5] e Heerema e Iwasaki^[6] mostram que alguns anfibólios, como os minerais do grupo da tremolita, disponibilizam íons cálcio em solução. Esses íons adsorvem na superfície do quartzo e inibem a sua flotação, o que explica a ausência de seletividade no processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos minerais cristalinos, actinolita, tremolita, ferro-actinolita e hornblenda foram obtidas de um colecionador particular. A preparação constituiu de fragmentação das partículas em gral de ágata a -300 μ m e peneiramento em 106 μ m; separação magnética com imã de mão de 500 gauss e peneiramento e fragmentação da fração entre 106 μ m e 37 μ m. A fração -37 μ m foi empregada nos testes de potencial zeta através de sua sedimentação em proveta para obtenção de material abaixo de 8 μ m. As aminas foram adquiridas junto à Sigma-Aldrich Brasil Ltda tendo grau de pureza de 98%. A designação M, em todo o texto, significa concentração em mol/litro. Os testes de flotabilidade foram realizados em tubo de Hallimond modificado, de volume útil de 170mL. As condições selecionadas com base em testes preliminares foram: tamanho de partícula (-300 +106 μ m); vazão de gás de 20mL/minuto; tempo de condicionamento do acetato de dodecilamina (DDA) e sais quaternários de amônio (CTAB e K2C) e da amilopectina de 5 minutos; tempo de flotação de 1 minuto e massa de 1 grama de mineral. As medidas de potencial zeta foram realizadas usando um medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter system 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos testes de **potencial zeta** em faixa ampla de pH são mostrados na figura 1. Os resultados obtidos indicam que o ponto isoelétrico dos anfibólios que foram analisados

está situado entre os valores de pH 2 e 3. As curvas de potencial zeta têm comportamento semelhante mostrando que acima de pH 3 a carga dos minerais investigados é negativa.

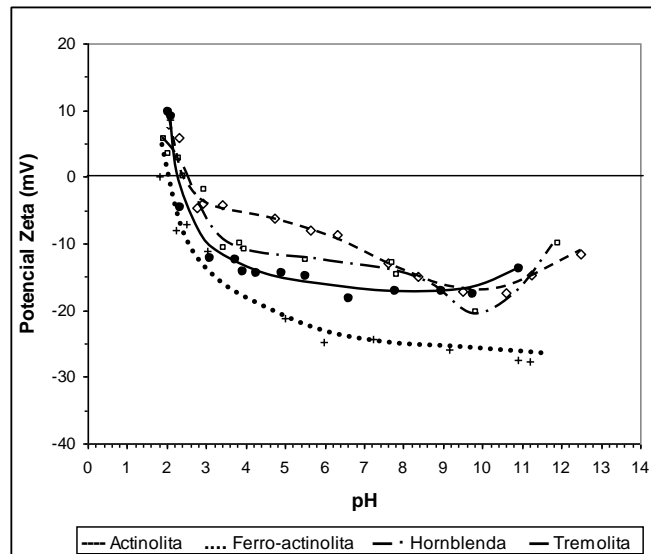


Figura 1. Variação do potencial zeta com o pH para os anfibólios.

A Figura 2 mostra o comportamento do potencial zeta dos silicatos testados na presença de DDA cuja concentração variou de 1.10^{-6} M a 1.10^{-3} M. Neste valor de pH é feita a maioria das flotações dos silicatos na flotação catiônica reversa dos minérios de ferro no Brasil.

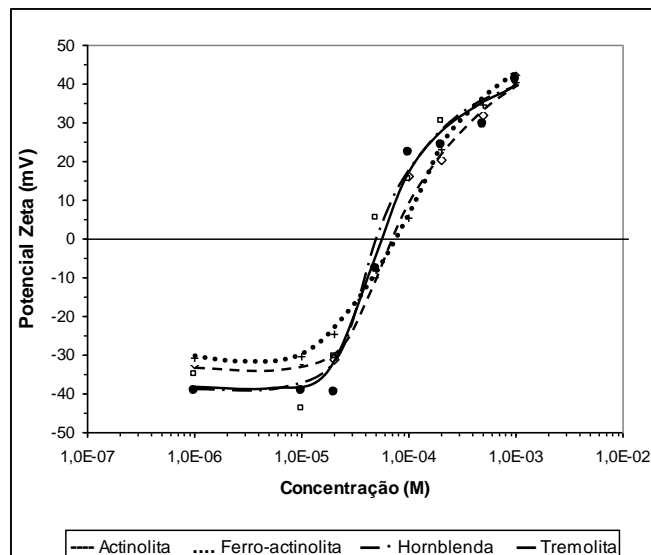


Figura 2. Variação do potencial zeta com a concentração de DDA para os anfibólios, pH=10.

Verifica-se que as curvas de todos os minerais analisados se assemelham. Inicialmente, com a concentração de do DDA igual a 1.10^{-6} M, o potencial zeta está negativo e quando a concentração atinge um valor próximo de 2.10^{-5} M ocorre a formação de hemimicelas. Entre 4.10^{-5} M e 6.10^{-5} M ocorre a reversão de carga para os quatro anfibólios devido ao aumento da adsorção da dodecilamina. As curvas de potencial zeta em pH 10 em função da concentração de brometo de hexadecil-trimetilamônio (CTAB) estão apresentadas na Figura 3.

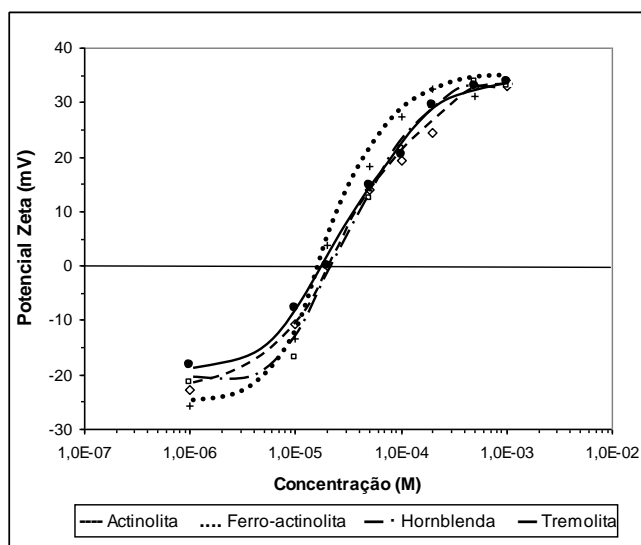


Figura 3. Variação do potencial zeta com a concentração de CTAB para os anfibólios.

Para todos os anfibólios as curvas são semelhantes e o ponto de reversão de carga é mais baixo comparando-se com a DDA e encontra-se próximo de $2.10^{-5}M$. Percebe-se também que, no caso do CTAB, a concentração crítica de formação de hemimicelas é cerca de 10 vezes menor se comparada à dodecilamina.

Os resultados dos **testes de microflotação** para a tremolita, ferro-actinolita, quartzo e hematita em concentração de $1.10^{-5}M$ de DDA e K2C(sal quaternário de amônio comercial) são mostrados na figura 4. Variou-se a dosagem de amilopectina, que é depressor para óxidos de ferro^[7].

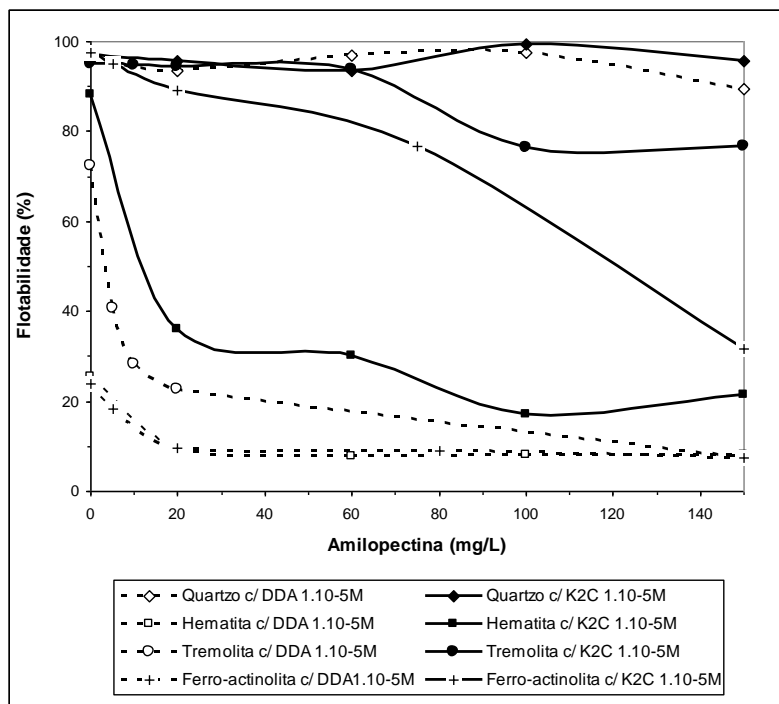


Figura 4. Flotabilidade dos minerais com DDA e K2C, $1.10^{-5}M$, com amilopectina, pH 10.

Para o quartzo o aumento da concentração de amilopectina não altera sua flotabilidade, que se mantém alta, ou seja, a amilopectina não se adsorve no quartzo. A mesma situação ocorre quando se usa Flotigam K2C como coletor com uma alta flotabilidade de quartzo. Para a hematita verifica-se que há adsorção dos dois coletores. Com a dodecilamina e sem depressor, a flotabilidade da hematita é aproximadamente 26% e diminui para 10% com 20 mg/L de amilopectina, mantendo-se baixa com o aumento da concentração desse depressor, como era de esperar. Com o Flotigam K2C e sem amilopectina, a flotabilidade da hematita é bem mais alta (90%), mostrando a maior hidrofobicidade da superfície da hematita com K2C em relação à DDA. Aumentando-se a concentração do depressor a flotabilidade da hematita com K2C cai bruscamente até atingir 20%. Para os anfibólios as curvas de flotabilidade são muito parecidas. Com dodecilamina e sem depressor, a flotabilidade da ferro-actinolita é de 24% e da tremolita 72%. Com o aumento da concentração da amilopectina a flotabilidade da ferro-actinolita diminui para 10% (com 20 mg/L de amilopectina) e se mantém constante. Já a flotabilidade da tremolita diminui bruscamente para 20%, com 20 mg/L de depressor e continua diminuindo com o aumento da concentração de depressor até chegar em 10%. Com Flotigam K2C e sem amilopectina, os dois minerais têm flotabilidade acima de 90%. Com o aumento da concentração de depressor, a flotabilidade da ferro-actinolita cai para cerca de 90% com 40 mg/L de amilopectina e prossegue caindo em dosagens mais altas do depressor até chegar em 32%. A flotabilidade da tremolita só começa a cair com 60 mg/L de amilopectina e continua a cair até 76%, com 100 mg/L de depressor, mantendo-se constante a partir daí. Atribui-se a maior taxa de depressão da ferro-actinolita à adsorção preferencial da amilopectina nos sítios superficiais de Fe, os quais estão presentes em maior número na ferro-actinolita em comparação com a tremolita. Liu et al^[8] mostraram que a adsorção de polissacarídeos naturais nos minerais ocorre através da interação com espécies metal-hidroxiladas da superfície dos minerais. Com bases nos resultados obtidos, decidiu-se realizar testes com misturas de dodecilamina e Flotigam K2C para investigar o comportamento desse sistema de coletores na flotabilidade da hematita e dos anfibólios (ferro-actinolita e tremolita). Os resultados dos testes com misturas em diferentes proporções dos coletores dodecilamina e K2C, em pH=10, são mostrados na Figura 5.

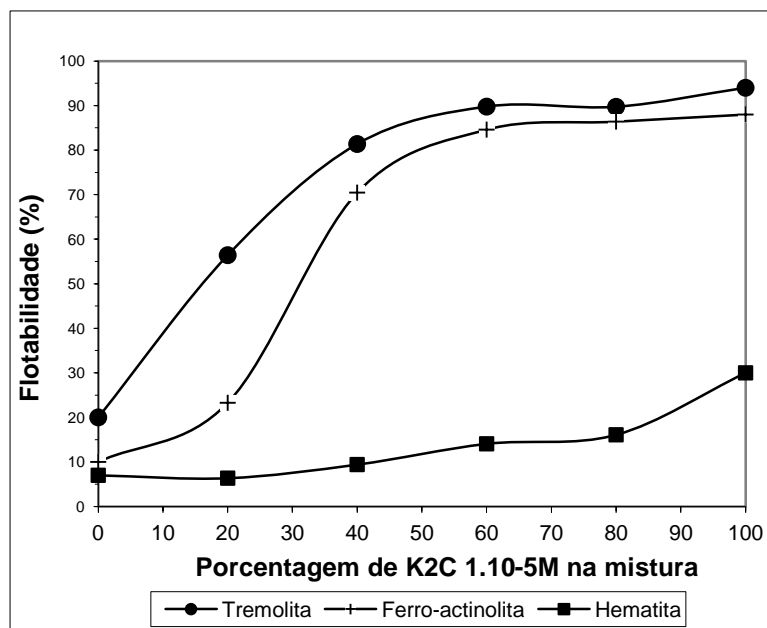


Figura 5. Flotabilidade em função da porcentagem de K2C 1.10^{-5} M na mistura (DDA + K2C).

Verifica-se na figura 5 que o aumento da porcentagem de K2C na mistura provoca um aumento significativo na flotabilidade dos anfibólitos analisados. Os resultados confirmam a superioridade do sal quaternário como coletor em relação à amina primária. A mistura de 60% a 70% de K2C com 40% a 30% de DDA possibilita obter-se uma janela de seletividade onde a flotabilidade da tremolita é de 90% e a flotabilidade da ferro-actinolita é de 85%, enquanto a flotabilidade da hematita permanece em 10%. Esses resultados são promissores e indicam a possibilidade potencial de uso industrial da mistura de aminas e sais de amônio para a flotação de minério de ferro anfibolítico.

CONCLUSÕES

Considerando-se os três coletores usados os minerais apresentaram maior grau de flotabilidade com o K2C. Isso pode ser explicado pela maior cadeia carbônica apresentada pela estrutura do sal quaternário, conferindo uma hidrofobicidade maior. A mistura de 60% a 70% de K2C com 40% a 30% de DDA possibilita obter-se uma janela de seletividade onde a flotabilidade da tremolita é de 90% e a flotabilidade da ferro-actinolita é de 85%, enquanto a flotabilidade da hematita permanece em 10%, o que indica a possibilidade de uso industrial da mistura de aminas primárias e sais quaternários de amônio para a flotação catiônica reversa seletiva de minério de ferro anfibolítico.

REFERÊNCIAS

1. Santos L. D. Caracterização microestrutural de minérios de ferro do quadrilátero ferrífero - MG. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. 186p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
2. Rosiere et al. Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology*, Amsterdam, volume 23, n. 9, p. 1429-1440, set. 2001.
3. Silva C. C. Itabirito Anfibolítico de Timbopeba (Ouro Preto, MG): Sua Caracterização Mineralógica e Tecnológica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1995. 134p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
4. Viana P. R. M. e Araujo A. C., 2007. Relatório interno associado a pesquisas da região nordeste do quadrilátero ferrífero. Belo Horizonte: Fundação Cristiano Otoni, 2007.
5. Iwasaki I. et al. Effect of calcium and magnesium ions on selective desliming and cationic flotation of quartz from iron ores. *Fine Particles Process*, P. Somasundaran, AIME, Australia, p.1057-1082, 1980.
6. Heerema R. H. e Iwasaki. Chemical precipitation of alkaline earth cations and its effect on flocculation and flotation of quartz. *Mining Engineering*, Estados Unidos, vol. 32, n. 10, p. 1510-1516, 1980.
7. Pearse M. J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, Amsterdam, n. 18, p. 139-149, 2005.
8. Liu Qi et al. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *International Journal of Mineral Processing*. Amsterdam, 60, p. 229-245, 2000.

MODIFICACIONES DE UNA BENTONITA CON ESPECIES DE OH-AL: TRATAMIENTO TÉRMICO Y CARACTERIZACIÓN MODIFICATIONS ON A BENTONITE WITH OH-AL SPECIES: THERMAL TREATMENT AND CHARACTERIZATION

Martinez, J.M. *, Garrido L.B., Volzone C.

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CONICET-CCT La Plata -CIC), Cno. Centenario y 506, M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

*juanmanuel@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se investigó la preparación y caracterización de una bentonita modificada con especies hidroxialumínicas; así como su tratamiento térmico a alta temperatura.

El principal componente de la bentonita (B) es el mineral arcilloso montmorillonita, en la cual se ha realizado la intercalación de especies poliméricas de hidroxio-aluminio (OH-Al) en las interláminas por contacto con una solución de dichas especies. El precursor así obtenido (B-OHAL), así como la bentonita sin tratar, fueron posteriormente calcinados a temperaturas entre 1000°C y 1300°C.

La identificación de las fases cristalinas presentes en la bentonita, precursor y las muestras calcinadas se realizó por difracción de rayos X (DRX). Asimismo, los materiales fueron analizados por espectroscopia infrarroja, análisis térmico diferencial y termogravimetría. También se calculó la porosidad abierta por el método de Arquímedes, y la distribución de tamaño de poros por porosimetría por intrusión de mercurio.

Por DRX se observó la expansión del espaciado basal de la bentonita de 1,5 nm a 2,0 nm para la muestra B-OHAL indicando el reemplazo de los cationes intercambiables por las especies de aluminio en el espacio interlamilar de la arcilla. El análisis térmico del precursor (B-OHAL) mostró que el tratamiento desplazó la temperatura de deshidroxilación respecto de la bentonita original. Los difractogramas de rayos X de las piezas calcinadas a 1300°C muestran que las especies intercaladas de Al favorecieron la transformación a mullita.

Palabras Clave: bentonita, especies poliméricas de aluminio, tratamiento térmico.

ABSTRACT

This paper investigates the preparation and characterization of a bentonite chemically modified with hydroxialuminium species; as well as its thermal treatment at high temperature.

The main component of bentonite (B) is a montmorillonitic clay mineral, in which an intercalation of polymeric species of hydroxy-aluminum (OH-Al) in the interlayers by contact with a solution of such species has been made. The precursor thus obtained (B-OHAL) and the untreated bentonite, were subsequently calcined at temperatures between 1000 ° C and 1300 °C.

The identification of the crystalline phases present in the bentonite, precursor and calcined samples was performed by X-ray diffraction (XRD). Also, the materials were analyzed by infrared spectroscopy, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. Open porosity was calculated by the Archimedes method, and the pore size distribution was calculated by mercury intrusion porosimetry.

XRD showed the expansion of the basal spacing of the bentonite from 1.5 nm to 2.0 nm for the sample B-OHAL was observed, indicating the replacement of the exchangeable cations with the aluminum species in the interlaminar space of the clay. The thermal analysis of the precursor (B-OHAL) showed that the treatment shifted the dehydroxylation temperature from the original bentonite. The X-ray diffractograms of calcined pieces at 1300 °C showed that the Al species intercalated favored the transformation to mullite.

Keywords: bentonite, aluminum polymer species, heat treatment

INTRODUCCIÓN

La intercalación de especies poliméricas inorgánicas polihidroxiladas de Al, Zr, Ti, Fe en arcillas es un tratamiento que, con un posterior tratamiento térmico a temperaturas en el rango de 350-750 °C, produce materiales útiles en su aplicación en catálisis y como adsorbentes [1-4]. La temperatura del tratamiento térmico depende del tipo de arcilla y/o de la especie intercalada.

Debido a que las arcillas son materias primas de origen natural, hay diversos factores que condicionan la formación de fases cristalinas a altas temperaturas, entre ellos la composición química del mineral arcilloso, la presencia de defectos estructurales, impurezas o minerales accesorios.

La composición de los materiales obtenidos por el tratamiento químico resulta enriquecida con el metal proveniente de la especie intercalada, afectando también las fases desarrolladas en el tratamiento térmico, es decir, modificando la microestructura y propiedades del producto resultante. Trabajos anteriores han reportado que la intercalación de especies poliméricas de hidroxialuminio (OH-Al) en arcillas favorece el desarrollo de mullita en el cerámico resultante [5].

Las propiedades mecánicas de los productos obtenidos están ligadas, entre otros factores, a la presencia de determinadas fases cristalinas. La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) presenta buena resistencia mecánica, estabilidad térmica, química y adecuada resistencia a la corrosión [6]. Estas propiedades hacen que sea de particular interés obtener productos que tengan la mencionada fase en su estructura.

El objetivo de este trabajo fue preparar una bentonita tratada con especies poliméricas de OH-Al, caracterizarla y estudiar su tratamiento térmico a altas temperaturas, así como las fases cristalinas obtenidas.

MATERIALES Y METODOS

La arcilla seleccionada en este trabajo fue una bentonita (B) proveniente de la Provincia de San Juan, compuesta fundamentalmente por montmorillonita con escasas impurezas de cuarzo y feldespato [7]. La solución utilizada para el tratamiento de la bentonita (solución OH-Al) fue obtenida por dilución de una solución comercial de clorhidrato de aluminio (6.0 M) e hidrólisis a temperatura ambiente [4]. El tratamiento consistió en poner en contacto dicha bentonita con la solución polimérica de especies de OH-Al durante 24 horas. Posteriormente, el sólido obtenido fue lavado con agua destilada para la remoción del exceso de electrolitos. La bentonita tratada de esta manera fue denominada B-OHAL.

La caracterización estructural de las muestras de B y B-OHAL fue realizada por análisis de difracción de rayos X y por análisis térmico. Los difractogramas se obtuvieron utilizando un equipo PHILIPS (Unidad de control electrónica PW3710) con radiación de Cu-K ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de Ni. Los análisis térmicos, es decir, Análisis Térmico Diferencial (ATD) Termogravimetría (TG) de B-OHAL se realizaron en un equipo RIGAKU (Serie Thermo Plus Evo, 220V 50 Hz) de análisis simultáneo en atmósfera de aire hasta 1300 °C.

La bentonita antes y después del tratamiento se caracterizó por espectroscopia en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un equipo Spectrum One Perkin Elmer ($4000\text{--}380\text{ cm}^{-1}$).

Se obtuvieron piezas de B-OHAl por colado en yeso de suspensiones acuosas (6 %p/p) y posterior calcinación entre $1000\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los valores de porosidad abierta de las mismas fueron obtenidos por el método de Arquímedes. La distribución de tamaño de poros y la densidad aparente de estas muestras fueron obtenidas utilizando un porosímetro de mercurio PASCAL 440 Thermo Scientific.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el difractograma obtenido por rayos X de la bentonita luego del tratamiento con las especies OH-Al (B-OHAl). Además de presentar los picos característicos de la montmorillonita, cuarzo y feldespato (estos dos últimos como impurezas), se ha observado que el pico d001 se ha desplazado hacia ángulos menores, respecto a la montmorillonita original (Fig. b). Es decir el pico ubicado en $\sim 6^{\circ}2\theta$, correspondiente a un espaciado de 15 \AA , que da cuenta de la distancia entre una lámina y la siguiente de la montmorillonita, el pico se desplazó a $4,5^{\circ}2\theta$ luego del tratamiento con especies de OH-Al, cuyo valor de espaciado es de 20 \AA . Este incremento se atribuye a la expansión del espaciado interlamilar debido a que allí se ubicaron los polihidroxidaciones de aluminio intercalados, de mayor volumen que los cationes interlaminares de la arcilla original [8].

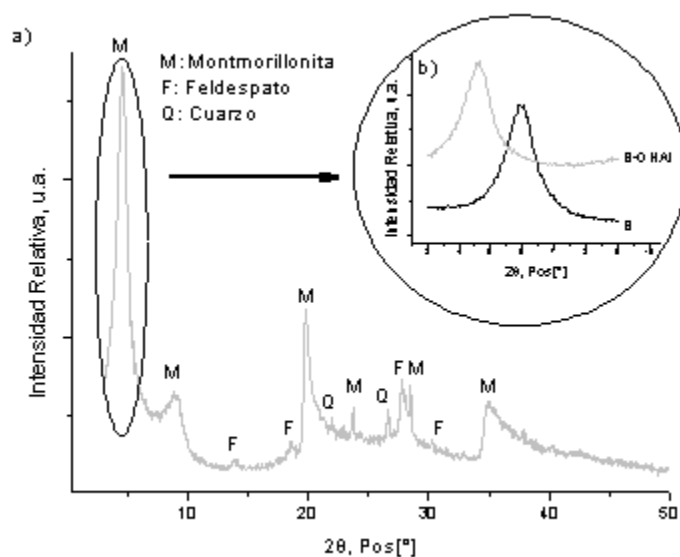


Figura 1. Difractograma de B-OHAl (a) y comparación del espaciado d001 de B y B-OHAl (b).

Los espectros infrarrojos de las muestras B y B-OHAl fueron similares, aunque se observó una leve modificación entre las relaciones de intensidades de las bandas ubicadas en $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$ (H-O-H vibración stretching del agua) respecto a las bandas en $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ (OH stretching del grupo Al_2OH o Al-Mg-OH), pasando de 1,21 a 1,32 entendiéndose esta observación como un aumento de la cantidad de agua en la muestra tratada, probablemente por la constitución de los polihidroxidaciones intercalados, los cuales tienen un alto contenido en oxhidrilos.

La Figura 2 muestra los diagramas obtenidos por el ATD y la TG realizadas a la muestra B-OHA1. El primer pico endotérmico observado, alrededor de 100 °C, corresponde a la remoción del agua interlamilar, incluyendo, parcialmente, la deshidroxilación de las especies intercaladas; y el segundo, alrededor de los 585 °C, a la deshidroxilación de la estructura arcillosa del material precursor. El análisis térmico del precursor (B-OHA1) mostró que el tratamiento desplazó la temperatura de deshidroxilación respecto de la bentonita original, (600°C) [7]. El pico endotérmico a ~920 °C evidenció la destrucción de la estructura cristalina del mismo, en tanto que a partir de 950 °C se inicia la conversión a nuevas fases [9].

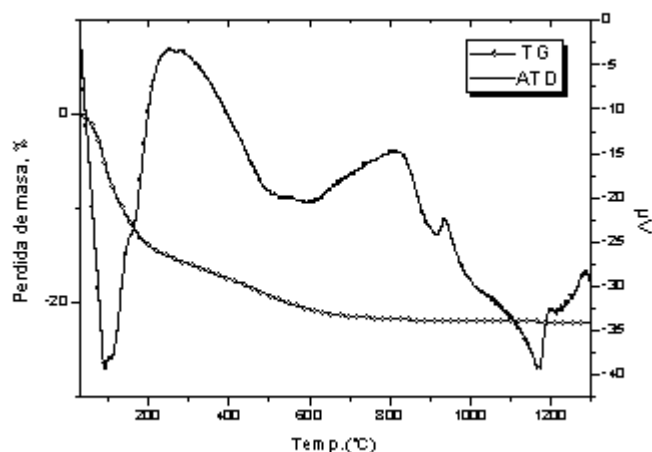


Figura 2. Diagramas ATD/TG de B-OHA1 hasta 1300 °C

El análisis termogravimétrico mostró una importante pérdida de masa (18,4 %) hasta los 250°C, atribuida a la deshidratación y a la deshidroxilación de las especies OH-Al intercaladas. A temperaturas mayores, se hace visible la pérdida de los oxidrilos estructurales de las láminas de mineral arcilloso.

La Figura 3 muestra los difractogramas de la bentonita calcinada entre 1000 y 1300°C.

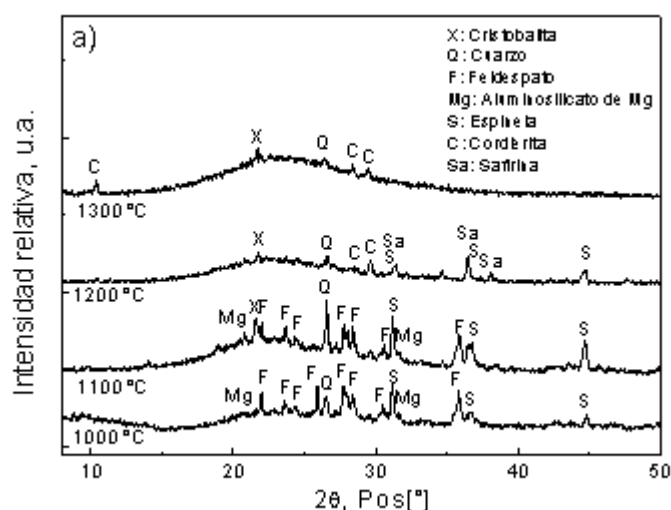


Figura 3. Difractogramas de muestras B calcinadas de entre 1000 y 1300 °C

Tabla 1. Porosidad abierta, densidad aparente y diámetro de poro más frecuente de muestras de B-OHAl calcinadas entre 1000 y 1300 °C

Temperatura de tratamiento (°C)	Porosidad abierta (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Diámetro de poro más frecuente (nm)
1000	35,27	1,79	960
1100	20,07	1,90	860
1200	19,22	2,20	860
1300	3,12	2,36	300

CONCLUSIONES

Se sintetizó un material cerámico a partir de una arcilla modificada con especies poliméricas de aluminio y posterior tratamiento térmico a alta temperatura.

Por DRX se comprobó el reemplazo de los cationes intercambiables en la interlamina de la arcilla por las especies polihidroxidónicas de aluminio.

El tratamiento térmico de las muestras tratadas originó nuevas fases cristalinas de interés (mullita) y una menor cantidad de fase amorfa que la arcilla sin tratar.

La caracterización textural de las piezas obtenidas por colado demostró el aumento gradual de la densificación hasta 1200 °C y un colapso de la porosidad de las piezas calcinadas a 1300 °C. En general, el volumen y tamaño de poros abiertos disminuyó significativamente con la evolución del tratamiento térmico, como consecuencia del alto grado de densificación alcanzado (reducción de la porosidad).

REFERENCIAS

1. Vaughan D, Lussier R, editors. Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC). Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites; 1980: Heyden, London.
2. Klopogge JT. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. Journal of Porous Materials. 1998; 5(1):5-41.
3. Gil A, Assis FCC, Albeniz S, Korili SA. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. Chemical Engineering Journal. 2011; 168(3):1032-40.
4. Volzone C, Beatriz Garrido L. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. Journal of Environmental Management. 2008;88(4):1640-8.
5. Volzone C, Garrido LB. High Temperature Structural Modifications of Intercalated Montmorillonite Clay Mineral with OH-Al Polymers. Procedia Materials Science. 2012; 1:164-71.
6. Anggono J. Mullite ceramics: its properties structure and synthesis. Jurnal Teknik Mesin. 2005;7(1):pp. 1-10.
7. Martinez JM, Volzone C, Garrido LB. Preparación y Caracterización de Bentonitas Modificadas con Especies de Aluminio como Precursor de Recubrimiento Cerámico. VIII Congreso Argentino De Ingeniería Química; Buenos Aires 2015.
8. Volzone C, Garrido L. Retention of OH-Al complexes by dioctahedral smectites. Clay Minerals. 2001; 36(1):115-23.
9. Mackenzie R, Mitchell B. Differential thermal analysis. A review. Analyst. 1962; 87(1035):420-34. F. Habashi. "Handbook of Extractive Metallurgy". Editorial Wiley-VCH. 1997.

MODELIZACIÓN MEDIANTE LA FUNCIÓN DE SWREBEC DE LAS CURVAS GRANULOMÉTRICAS EN HIDROCICLONES

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION MODELING WITH THE SWREBEC FUNCTION IN HYDROCYCLONS

Menéndez Aguado, L.D.¹; Gonzalez García, G.¹; Menéndez Aguado, J.M.¹

¹Escuela Politécnica de Mieres, Universidad de Oviedo. c/ Gonzalo Gutiérrez Quirós, s/n. 33600 - Mieres (España). Contacto: maguado@uniovi.es.

RESUMEN

El empleo de hidrociclones en la industria de los minerales, en los procesos de separación sólido/sólido y sólido/líquido presenta gran profusión a nivel mundial, en diferentes ámbitos de la industria.

Este interés es especial en la molienda en húmedo de minerales, donde grandes esfuerzos se han hecho en los últimos años en la modelización del funcionamiento de los hidrociclones. En este trabajo se estudió el ajuste de las curvas granulométricas utilizando la función de Swrebec. El estudio se realizó con un ensayo factorial a nivel de laboratorio en un banco de ensayos con modificación de diámetros de punta y rebose, así como de la presión de alimentación, sobre un hidrociclón de 50 mm de diámetro, siendo los resultados fácilmente escalables a nivel industrial.

Como principal conclusión, se probó la validez de la función de Swrebec para el ajuste en distribuciones granulométricas de productos del hidrociclón, en las condiciones ensayadas.

Palabras Clave: hidrociclones, clasificación, curvas granulométricas, modelización.

ABSTRACT

The use of hydrocyclones in the mineral industry is widespread at a global scale, in solid-solid and solid-liquid separations.

It is particularly interesting in the case of wet grinding of minerals, where great efforts have been made in the latest years trying to get reliable models to describe their performance. In this work, the modelling of the particle size distribution (PSD) curves was carried out, using the Swrebec function. The laboratory tests were performed in a 2" hydrocyclon tests bench with different overflow and underflow diameter, and also different inlet pressures. Results can be easily scaled up at industrial level.

The main conclusion of this work was the suitability of the Swrebec function to fit PSD of hydrocyclone products, under the tested conditions.

Keywords: hydrocyclones, classification, particle size distributions, modeling.

INTRODUCCIÓN

La descripción de las distribuciones de tamaño de partícula (particle size distribution, PSD) es una de las propiedades más importantes de la descripción de materiales granulados, siendo determinante en muchos procesos industriales (González-Tello et al., 2008; Osorio et al., 2014). En este caso, para los procesos de clasificación por tamaños la determinación de las distribuciones granulométricas son fundamentales para poder evaluar la eficiencia de los procesos de clasificación. Adicionalmente, los procesos de clasificación son necesarios para

poder configurar circuitos cerrados de molienda, y las PSD en ese caso se necesitan para conocer las funciones de rotura y la eficiencia del proceso (Ozkan et al., 2009).

Los modelos de PSD clásicos, como Rosin-Ramler (RR) o Gates-Gaudin Schumman (GGS), son utilizados ampliamente para representar matemáticamente la distribución de tamaños de partícula (Macias-García et al, 2004), aunque su principal dificultad es que ninguno de los modelos ajusta con igual bondad en todo el rango de tamaños. Este es el motivo principal por el que se introdujo la función de Swrebec por Ouchterlony (2005), inicialmente con la idea de representar distribuciones de tamaños de productos de voladura, y en algunos casos de trituración primaria (Ouchterlony et al., 2006). Recientemente varios trabajos han investigado sobre las posibilidades de aplicación de esta función a la descripción de productos de otros tipos de procesos, como son la molienda fina (Osorio et al., 2014) o la sedimentación (Menéndez-Aguado et al., 2015), siendo el objeto del presente trabajo la aplicación de dicha función a la descripción de los productos de los hidrociclones.

Función de Swrebec

Se considera la fundición de pasantes acumulados $F(x)$ como sigue:

$$F(x) = \frac{1}{1+f(x)} \quad (1)$$

Considerando $f(x_{\max})=0$ y $f(x_{50})=1$, la función se fijaría a x_{\max} y x_{50} , y la función $f(x)$ se puede expresar como sigue

$$f(x) = \left[\frac{\ln\left(\frac{x_{\max}}{x}\right)}{\ln\left(\frac{x_{\max}}{x_{50}}\right)} \right]^b \quad (2)$$

De esta forma, la función de distribución de Swrebec puede escribirse así:

$$F(x) = \frac{1}{1 + \left[\frac{\ln\left(\frac{x_{\max}}{x}\right)}{\ln\left(\frac{x_{\max}}{x_{50}}\right)} \right]^b} \quad (3)$$

En la que $F(x)$ es el pasante acumulado al tamaño x ; x_{\max} es el tamaño máximo de partícula; x_{50} , es el tamaño por el que pasa el 50% en peso y b es el parámetro de forma de la curva.

EXPERIMENTAL

Caracterización del material

Los ensayos de caracterización se realizaron en un equipo Bruker D8 Discover y las determinaciones granulométricas se realizaron con un equipo de difracción láser, modelo Beckman Coulter LS 13 320.

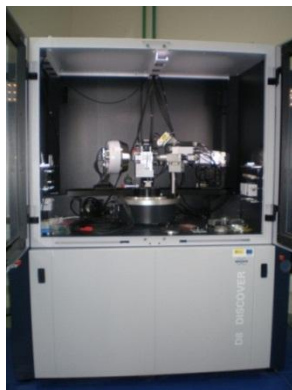


Figura 1: Equipo Bruker D8 Discover

Para proceder a la caracterización de la muestra, tras un secado a 110°C hasta peso constante,

y una desagregación manual obligada por la presencia de arcillas, se preparó la perla para el análisis FRX, obteniéndose como resultado los componentes principales de la muestra (Tabla 1).

Tabla 1: Componentes principales en la muestra (%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ppc
6.49	89.42	0.73	0.67	<0.1	<0.1	0.03	1.10	<0.1	1.54

Para la determinación de los elementos traza, se llevó a cabo un análisis ICP previa digestión en agua regia, con los resultados que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de elementos traza (ppm)

As	Ba	Sr	Sb	Co	Cr	Cu	Cd	Hg	Pb	Zn	Zr	Ni	Mn	Sn
18	142	15	<10	14	31	22	<10	<10	<10	<10	85	<10	17	<10

Debido a la presencia de elementos traza cuya toxicidad pudiera ser problemática, se realizaron varios test de lixiviación tratando 10 g de muestra con 50 ml de agua durante 132 horas; el análisis del líquido obtenido se analizó en el espectrómetro ICP, obteniéndose como resultado los valores mostrados en la Tabla 3, que muestran que los niveles de toxicidad son muy bajos.

Tabla 3: Resultados del test de lixiviación (ppm)

As	Ba	Sr	Sb	Co	Cr	Cu	Cd	Hg	Pb	Zn	Zr	Ni	Mn	Sn	Al	Fe	K
<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	17	6	27

Ensayos con hidrociclones

En el laboratorio de Tecnología Mineralúrgica del Campus de Mieres se trabajó para los ensayos con hidrociclones con el equipo Mozley C124, que consiste en un banco de ensayos para hidrociclones con capacidad de 4 m³/h.



Figura 2: Banco de hidrociclones Mozley C124

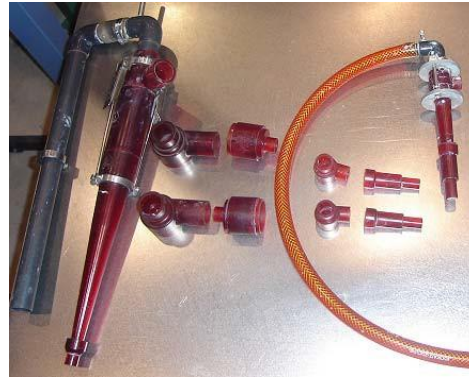


Figura 3: Hidrociclones de varios diámetros y accesorios



Figura 4a : Diafragmas usados (14.3, 11.1, 8 mm)

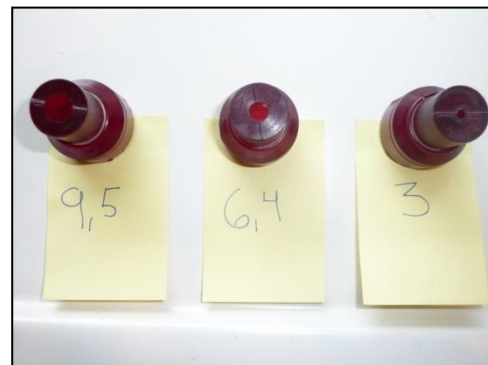


Figura 4b: Puntas utilizadas (9.5, 6.4, 3 mm)

Este equipo está accionado por una bomba Mono Merlin, montada en un carrito y accionada por un motor eléctrico monofásico de 1.5 kW; con un depósito de 40 litros de capacidad, y los dispositivos necesarios para ensayar hidrociclones de diámetros 10mm, 1" (25.4 mm) y 2" (50.8 mm). Los diámetros de rebose y punta pueden variarse, así como la presión de alimentación (0-40 psi) y la concentración de sólidos en la alimentación (entre 5 y 30% de sólidos en peso).

En este caso particular se trabajó con el hidrociclón de 2", de forma que en la Tabla 4 se muestra el detalle de las combinaciones utilizadas en el experimento factorial llevado a cabo en el banco de hidrociclones.

Con los productos obtenidos, se realizaría la determinación de la curva de partición para cada una de las separaciones, además de realizar el ajuste mediante la función de Swrebec de las distribuciones de tamaños obtenidos en cada uno de los ensayos.

Tabla 4: Combinaciones de condiciones para el ensayo factorial

Ensayo	Productos	ϕ ciclón (pulgadas)	ϕ Diafragma (mm)	ϕ Punta (mm)	Presión (psi)
1	1P-1R	2	8	3	10
2	2P-2R	2	8	6,4	10
3	3P-3R	2	8	9,5	10
4	4P-4R	2	11,1	3	10
5	5P-5R	2	11,1	6,4	10
6	6P-6R	2	11,1	9,5	10
7	7P-7R	2	14,3	3	10
8	8P-8R	2	14,3	6,4	10
9	9P-9R	2	14,3	9,5	10
10	10P-10R	2	8	3	20
11	11P-11R	2	8	6,4	20
12	12P-12R	2	8	9,5	20
13	13P-13R	2	11,1	3	20
14	14P-14R	2	11,1	6,4	20
15	15P-15R	2	11,1	9,5	20
16	16P-16R	2	14,3	3	20
17	17P-17R	2	14,3	6,4	20
18	18P-18R	2	14,3	9,5	20
19	19P-19R	2	8	3	30
20	20P-20R	2	8	6,4	30
21	21P-21R	2	8	9,5	30
22	22P-22R	2	11,1	3	30
23	23P-23R	2	11,1	6,4	30
24	24P-24R	2	11,1	9,5	30
25	25P-25R	2	14,3	3	30
26	26P-26R	2	14,3	6,4	30
27	27P-27R	2	14,3	9,5	30

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN

En los 27 ensayos realizados, variando tres niveles de tres parámetros independientes de gran influencia en el funcionamiento del hidrociclón, se realizó el ajuste de las distribuciones granulométricas obtenidas mediante la función de Swrebec. En el caso de los productos de punta y rebose esta distribución se obtiene directamente por medida con el equipo Beckman Coulter.

En la Figura 5 se muestra el resultado obtenido para el caso del ensayo 1, y en la Tabla 5 se muestran los valores del coeficiente de correlación obtenido en cada caso.

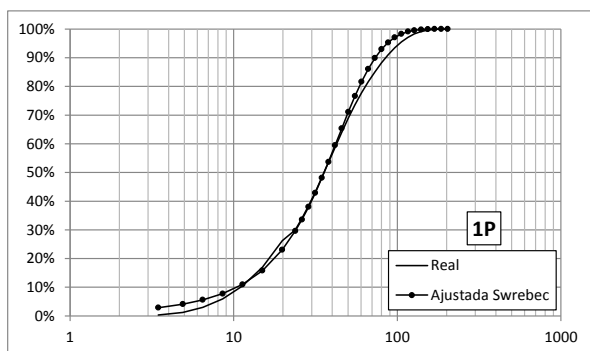


Figura 5a: Ajuste obtenido para la punta del ensayo 1, $R^2=0.997$

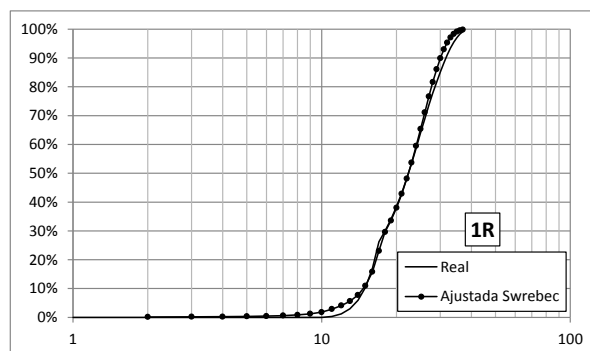


Figura 5b: Ajuste obtenido para el rebose del ensayo 1, $R^2=0.992$

Tabla 5: Ajustes obtenidos mediante la función de Swrebec

Ensayo	R^2 Punta	R^2 Rebose
1	0.997	0.992
2	0.997	0.993
3	0.998	0.998
4	0.998	0.997
5	0.998	0.994
6	0.997	0.994
7	0.999	0.998
8	0.998	0.995
9	0.999	0.993
10	0.998	0.993
11	0.997	0.981
12	0.998	0.994
13	0.997	0.996
14	0.998	0.993
15	0.997	0.991
16	0.999	0.995
17	0.999	0.995
18	0.998	0.994
19	0.998	0.986
20	0.997	0.986
21	0.998	0.993
22	0.998	0.991
23	0.998	0.992
24	0.998	0.990
25	0.998	0.993
26	0.998	0.993
27	0.996	0.995

En la Figura 6 se representan los ajustes que han dado un mejor (6a) y un peor (6b) valor de ajuste, que corresponden respectivamente con los productos de punta del ensayo 16, y de rebose del ensayo 11.

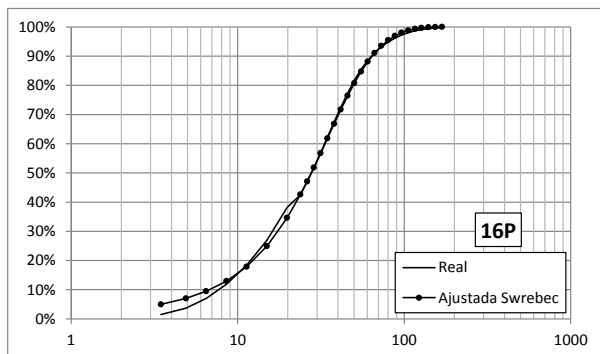


Figura 6a: Ajuste obtenido para la punta del ensayo 16, $R^2=0.999$

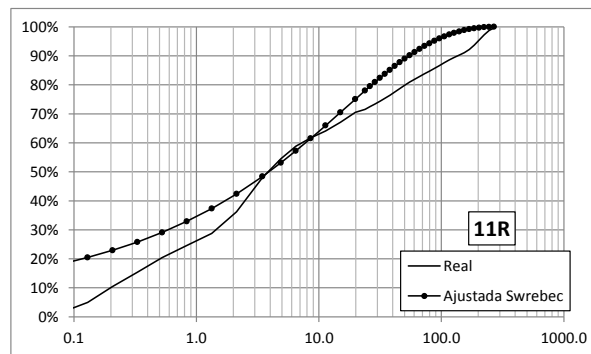


Figura 6b: Ajuste obtenido para el rebose del ensayo 11, $R^2=0.981$

A la vista de los resultados mostrados, se puede afirmar respecto al ajuste de las curvas de distribución de tamaños mediante la función de Swrebec que los ajustes obtenidos de los productos de la separación en el hidrociclón, tanto en el caso de productos de puntas como en el de reboses, presentaron en todos los casos ajustes con valores de coeficiente de correlación R^2 superiores a 0.90, y mayoritariamente superiores a 0.95; esto indica que la bondad de ajuste de la función de Swrebec es más que aceptable para el caso de los productos de hidrociclones.

CONCLUSIONES

El ajuste obtenido de las curvas de distribución de tamaños mediante la función de Swrebec, realizado en un amplio espectro de condiciones de trabajo, ha sido excepcional, por lo que se puede concluir que esta función puede ser utilizada para la descripción de curvas granulométricas también en el ámbito de los hidrociclones.

REFERENCIAS

1. González-Tello P., Camacho F., Vicaria J.M., González P.A., 2008, A modified Nukiyama-Tanasawa distribution function and a Rosin-Rammler model for the particle-size-distribution analysis, *Powder Technology* 186 , 278–281.
2. Osorio A.M., Menéndez-Aguado J.M., Bustamante O., Restrepo G.M., 2014. Fine grinding size distribution analysis using the Swrebec function, *Powder Technology*, 258, pp. 206-208
3. Ozkan A., Yekeler M., Calkaya M., 2009. Kinetics of fine wet grinding of zeolite in a steel ball mill in comparison to dry grinding. *Int. J. Miner. Process.* 90, pp. 67–73
4. Macías-García, A., Cuerda-Correa E.M., Díaz-Díez M.A., 2004. Application of the Rosin-Rammler and Gates-Gaudin-Schuhmann models to the particle size distribution analysis of agglomerated cork, *Mater. Charact.* 52, pp. 159–164.
5. Ouchterlony F, 2005. The Swrebec function: linking fragmentation by blasting and crushing. *Mining Technology (Trans. Inst. Min. Metall. A)* 114, pp. 29-44.
6. Ouchterlony F., Olsson M., Nyberg U., Andersson P., Gustavsson L.. Constructing the fragment size distribution of a bench blasting round, using the new Swrebec function. *International Symposium of Rock Fragmentation by Blasting*. Santiago de Chile (2006).
7. Menéndez-Aguado, J.M., Peña-Carpio, E., Sierra, C. 2015. Particle size distribution fitting of surface detrital sediment using the Swrebec function. *Journal of Soils and Sediments* 15 (9), pp. 2004-2011

VARIACIÓN DEL ÍNDICE DE TRABAJO EN MOLINO DE BOLAS SEGÚN EL GRADO DE MOLIENDA PARA VARIAS MENAS DE TUNGSTENO

BALL MILL WORK INDEX STUDY AS A FUNCTION OF GRINDING SIZE IN DIFFERENT TUNGSTEN ORES

¹González García, G.; ¹Menéndez Aguado, J.M.

¹Escuela Politécnica de Mieres, Universidad de Oviedo, c/Gonzalo Gutiérrez Quirós, 33600, Mieres, Asturias, España.

Contacto: gonzalezgloria@uniovi.es

RESUMEN

Este trabajo determina la variabilidad en la moliendabilidad en molino de bolas de cuatro menas de tungsteno. Se utiliza el ensayo estándar de Bond como metodología para estimar el consumo energético específico, medido en kilovatios hora por tonelada (kWh/t). Este ensayo está reconocido a nivel industrial como herramienta para caracterizar la facilidad de molienda de los materiales.

Fueron realizados una serie de ensayos variando el tamaño de molienda y se obtuvo una ley matemática que describe el aumento del consumo de energía al disminuir el tamaño de molienda para cada una de las menas de tungsteno, realizándose un análisis comparado de los resultados obtenidos.

Palabras Clave: moliendabilidad, molinos de bolas, eficiencia energética, molienda, índice de Bond.

ABSTRACT

This project determines the variability in the ball mill grindability of four tungsten ores. Bond's standard test is used to estimate the specific energy consumption, being this test recognized industry-wide as a tool to characterize the grindability.

A series of tests were done varying the grinding size. By analysis of the results, it was obtained a mathematical law which shows an increase in energy consumption when the grinding size decreases for each of the tungsten ores.

Keywords: grindability, ball mills, energy efficiency, grinding, Bond work index.

INTRODUCCIÓN

El tungsteno es un metal relativamente raro en la corteza terrestre, con una concentración media estimada de 1.5 ppm [1]. Es el metal con mayor punto de fusión (3422 °C) y además posee una elevada densidad (19.26 g/cm³), propiedad de la cual deriva su nombre, *tung sten* (piedra pesada en sueco).

Está considerado como materia prima crítica para Europa debido a su importancia económica y a su riesgo de suministro [1, 2].

En la naturaleza, el tungsteno, no se presenta en forma nativa, sino formando hasta 45 minerales; de todos ellos, sólo dos tienen importancia económica: la wolframita (FeWO₄) y la scheelita (CaWO₄). Las leyes económicas de los yacimientos están entre 0.1 y 2.5 % de WO₃

[1]. Por otro lado, los concentrados deben tener un mínimo de 65-75% de WO_3 para su refinamiento posterior [3], por lo que la mena debe ser concentrada previamente.

Los procesos involucrados en el beneficio de tungsteno son, habitualmente, estrío, conminución, separación gravimétrica, flotación por espumas y separación magnética. En el caso de la scheelita, las etapas principales de concentración suelen ser la separación gravimétrica y la flotación por espumas, mientras que en el caso de la wolframita suele ser más adecuado el tratamiento por gravimetría y la separación magnética.

Se calcula que el coste en procesos de conminución (trituración y molienda) en una planta de beneficio asciende al 38% de los costes totales, correspondiendo el 30,2% a costes derivados de la molienda de minerales [4]. Cobra especial interés, debido al elevado porcentaje en costes que suponen las operaciones de molienda, la posibilidad de predecir el consumo energético específico derivado de las mismas con el fin de optimizar el proceso. Cualquier ganancia en términos de eficiencia, por pequeña que sea, puede redundar en un impacto significativo en los costos de operación de la planta con la consecuente conservación de los recursos [5].

El ensayo estándar de Bond propuesto por Fred Bond [6] para estimar el consumo energético específico es la metodología aceptada a nivel industrial para caracterizar la molturabilidad de los materiales.

Son varios los trabajos [7,8,9] que demuestran que la no consideración de la variabilidad de la composición mineralógica en la alimentación trae consigo grandes desviaciones en la eficiencia metalúrgica planificada, así como problemas en la operación y tratamiento de las menas con tales características. En este trabajo se pretende evidenciar para las menas estudiadas la variación en el índice de trabajo con el tamaño de molienda, presentando el concepto de funciones de moliendabilidad, que generalizan el concepto de índice de trabajo. La determinación de estas funciones se realiza sobre varias menas diferentes de tungsteno procedentes de yacimientos en explotación.

EQUIPOS Y MÉTODOS

Se utilizaron materiales provenientes de cuatro menas diferentes de tungsteno, todas ellas localizadas en Europa. En las menas 1, 2 y 4 el tungsteno aparece en forma de scheelita, mientras que la mena 3 es de wolframita. No se pueden presentar más detalles de la mineralogía al estar los resultados de este estudio bajo condiciones de confidencialidad.

Para la realización de los ensayos, se utilizó un molino de bolas estándar de Bond de 12 pulgadas de diámetro y 12 pulgadas de largo, que gira a 70 rpm, posee esquinas redondeadas y revestimiento liso, con una carga de bolas de acero determinada [10].

La alimentación al molino corresponde a material triturado controladamente al 100% menor de 3.35 mm (6 mallas Tyler), pudiendo utilizarse una alimentación más fina si fuese necesario; el volumen aparente de dicha alimentación es en este caso de 700 cm^3 . Previamente a la realización del ensayo, la alimentación se caracteriza mediante su peso y su distribución granulométrica.

El ensayo consiste en la realización de una molienda en seco en el molino de bolas, simulando una operación en circuito cerrado con 250% de carga circulante, y utilizando la malla de corte requerida, de acuerdo con el circuito industrial, de forma que los tamaños de cierre del circuito se encuentren siempre en el rango comprendido entre 600 y $45 \mu\text{m}$ (28 y 325 mallas Tyler).

El material molido se tamiza al tamaño de corte P_{100} . Los finos se apartan y los gruesos se devuelven al molino. Se introduce en el molino un peso de alimentación fresca igual al peso de finos obtenido, de tal forma que en el molino siempre haya un volumen de 700 cm^3 . Se realizan ciclos sucesivos de molienda-clasificación hasta que se establezca el valor G_{bp}

(gramos producidos por revolución). Cuando esto sucede se alcanza la condición de carga circulante al 250%.

El índice de Bond se obtiene con la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{44,5}{P_{100}^{0,23} \cdot Gbp^{0,82} \left(\frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right)} \quad (kWh / sht) \quad (1)$$

dónde: P_{100} , es tamaño del tamiz de corte (μm); Gbp , son los gramos de finos producidos por revolución (g/rev), también denominado índice de molturabilidad; F_{80} , es el tamaño correspondiente al 80% del pasante acumulado en la alimentación (μm) y P_{80} , es el tamaño correspondiente al 80% del pasante acumulado en los finos del último ciclo (μm).

ENSAYOS REALIZADOS

Se realizaron ensayos de Bond a tres tamaños de malla de corte y para cada una de las menas de tungsteno: 125, 75 y 45 μm (115, 200 y 325 mallas Tyler).

En primer lugar, se caracterizaron granulométricamente las muestras, con los resultados mostrados en la Figura 1.

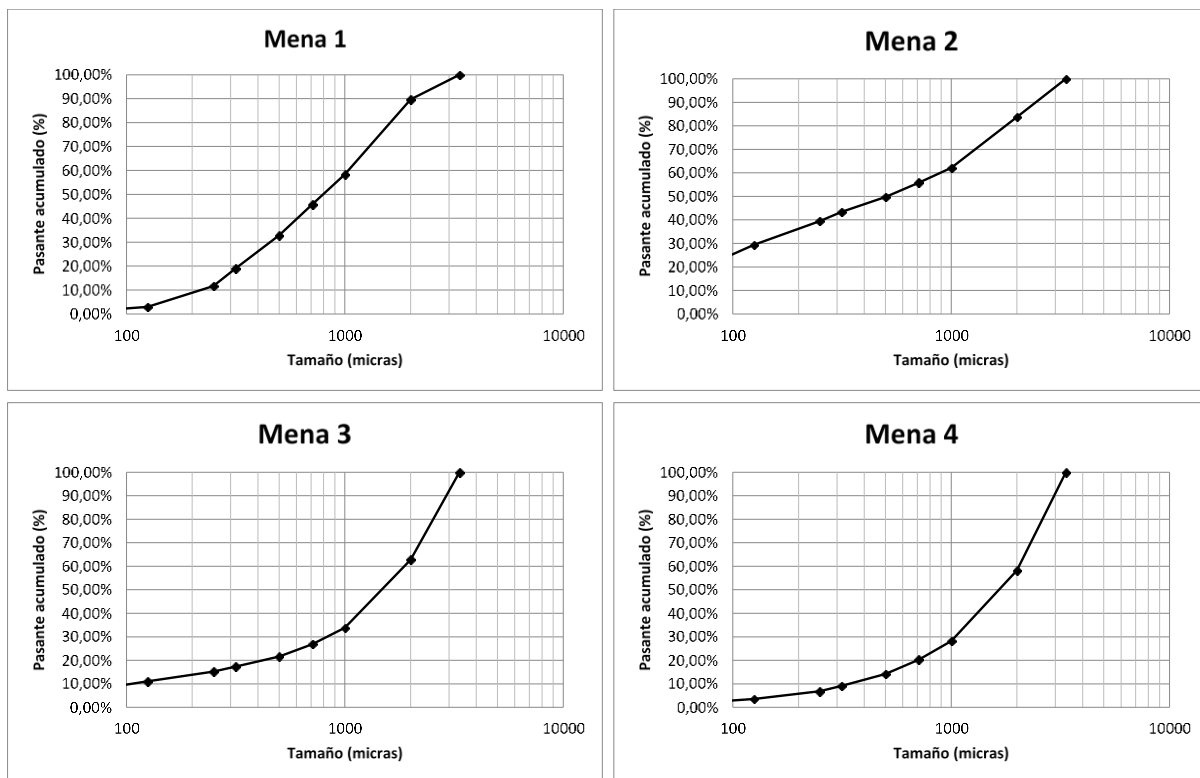


Figura 1. Caracterización granulométrica de las menas de tungsteno.

Se obtienen unos valores de F_{80} de 1690, 1828, 2624 y 2704 μm para las menas 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

A continuación se realizan los ensayos estándar de Bond, comenzando por la mena 1 y tamiz de corte de 125 μm .

Los datos iniciales del ensayo son los siguientes: Peso inicial (correspondiente a 700 cm^3) = 1087.4 g; Peso ideal de finos = 310.7 g; P_{100} = 125 μm ; F_{80} = 1690 μm ; % finos en la alimentación = 2.98 %

Para el cálculo del índice de molturabilidad o Gbp, se realiza una serie de ciclos de molienda, que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Ciclos de molienda realizados para el cálculo del Gbp

Ciclo	Nº Revoluciones	Peso finos (g)	Finos ya presentes	Finos netos (g)	Gbp (g/rev)
1	100	153,6	32,4	121,2	1,2120
2	253	328,2	4,6	323,6	1,2791
3	235	317,7	9,8	307,9	1,3102
4	230	308,1	9,5	298,6	1,2983
5	232	303,5	9,2	294,3	1,2685

El índice de molturabilidad se obtiene como resultado del cálculo de la media aritmética del Gbp de los dos últimos ciclos, siendo 1.2835 g/rev.

Realizando una caracterización granulométrica de los finos obtenidos tras la molienda del material se obtiene el parámetro P_{80} , cuyo valor, en este caso, es de 107 μm .

Con los parámetros obtenidos, se calcula el índice de Bond, W_i

El resto de ensayos se realiza de forma análoga al descrito en este apartado.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de los parámetros calculados para cada una de las menas de tungsteno.

Tabla 2. Parámetros calculados para cada una de las menas de tungsteno.

Mena 1					Mena 2				
P_{100} (μm)	F_{80} (μm)	P_{80} (μm)	Gbp (g/rev)	W_i (kWh/t)	P_{100} (μm)	F_{80} (μm)	P_{80} (μm)	Gbp (g/rev)	W_i (kWh/t)
125	1690	107	1,2835	18,22	125	1828	92	2,3302	9,96
75	1690	68	0,7854	22,87	75	1828	58	1,1208	15,39
45	1690	41	0,4986	27,28	45	1828	42	0,5407	26

Mena 3					Mena 4				
P_{100} (μm)	F_{80} (μm)	P_{80} (μm)	Gbp (g/rev)	W_i (kWh/t)	P_{100} (μm)	F_{80} (μm)	P_{80} (μm)	Gbp (g/rev)	W_i (kWh/t)
125	2624	92	1,5325	13,43	125	2704	103	1,6181	13,69
75	2624	66	1,2305	14,77	75	2704	62	0,916	18,19
45	2624	42	0,92,1	16,23	45	2704	41	0,5534	24,18

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se representa la relación entre el índice de trabajo de Bond y tamaño de corte para las 4 menas de tungsteno. Se observa que existe una tendencia prácticamente lineal en la relación W_i frente a P_{100} en el rango estudiado de tamaños, cuando el tamaño se representa a escala logarítmica. En la Tabla 3 se recogen las expresiones matemáticas de ajuste obtenidas.

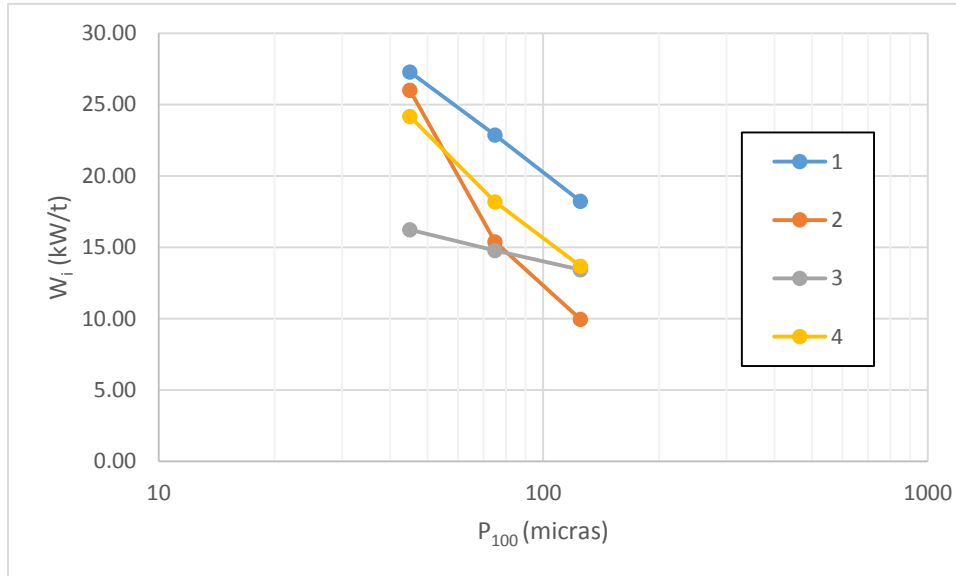


Figura 2. Relación entre índice de Bond y tamaño de corte.

Tabla 3. Ecuaciones obtenidas con el ajuste lineal realizado

Mena	Ecuación resultante	R ²
1	$W_i = -0,1112 \cdot P_{100} + 31,87$	0,98
2	$W_i = -0,1911 \cdot P_{100} + 32,73$	0,90
3	$W_i = -0,0342 \cdot P_{100} + 17,60$	0,97
4	$W_i = -0,1269 \cdot P_{100} - 29,05$	0,95

Como se puede apreciar, dentro del rango analizado y considerando que el número de puntos para cada función de cada mena es de 3, el ajuste lineal arroja valores de R² elevados. No obstante, es evidente que si el intervalo de tamaños se abriese hacia tamaños más finos, el ajuste lineal arrojaría valores más bajos pues la curva debería adoptar una forma hiperbólica.

En todo caso, es evidente que para cada una de las menas, la variación del P₁₀₀ en el ensayo supone una variación en el índice de trabajo notable, y aunque este comportamiento es en todas las menas estudiadas similar en el sentido de que supone un aumento del valor del índice de trabajo con la disminución del P₁₀₀, la comparación de la forma de las curvas (que podría en este caso medirse mediante la pendiente) muestra una intensidad en la variación diferente para cada una de las menas. Esta diferencia podría ser probablemente explicada por motivos mineralógicos, aunque este extremo no se ha podido comprobar en este estudio.

Se observan índices de trabajo similares para las tres menas de scheelita cuando el tamaño de salida del molino es de 45 μm, mientras que la mena de wolframita presenta un índice de trabajo mucho menor. Es destacable el comportamiento de la mena 2, cuyo índice de trabajo aumenta mucho más cuando el tamaño de molienda disminuye, como se muestra en el mayor valor de su pendiente, en valor absoluto.

Se evidencia que el valor del índice de trabajo o índice de Bond varía según el tamaño de corte, aumentando el índice cuando el tamaño disminuye, lo cual es de esperar por las leyes de la fragmentación: el consumo energético (y, por tanto, el consumo económico del proceso) aumenta cuanto más fina sea la molienda.

Ya que el índice de Bond no es un valor único y constante para un determinado material y depende del tamaño de salida del molino, puede ser una fuente de error tomar como válido un único valor del mismo, siendo más recomendable tomar una función de moliendabilidad, al

estilo de las propuestas y cubriendo en cada caso el rango de molienda que sea de aplicación para cada mena en cada planta de tratamiento, que describa esta variación para cada material y permita predecir los consumos energéticos en molienda de forma más ajustada a la realidad.

CONCLUSIONES

Como resultado de los ensayos realizados se probó que para las menas estudiadas, el consumo energético en molienda varía, aumentando al disminuir el tamaño de salida del molino. Es por ello que no es recomendable considerar el valor del índice de trabajo como una constante para cada mineral, proponiéndose como más adecuado tomar una función que describa esta variación en lugar de un valor único.

En el caso de las menas estudiadas, resultó que todas las menas presentan una tendencia muy diferente que probablemente pueda ser explicada con motivos mineralógicos, aunque este extremo debería ser verificado con estudios posteriores.

Se propusieron ecuaciones matemáticas que describen la variación del consumo energético específico en función del tamaño de molienda para cada una de las menas y dentro del rango estudiado (entre 125 y 45 μm). Estas ecuaciones permiten obtener de forma directa el valor del índice de trabajo para cualquier tamaño de molienda comprendido entre 125 y 45 μm .

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha contado con la financiación del proyecto europeo H2020 OptimOre (Grant nº 642201).

REFERENCIAS

1. European Commission. "Report on critical raw materials for the EU" Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. 2014.
2. European Commission. "Report on critical raw materials for the EU" Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. 2010.
3. E. Lassner, y W. Schubert. "Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds". Springer Science+Business Media New York. 1999.
4. E.G. Kelly, D.J Spottiswood. "Introduction to Mineral Processing". John Wiley & Sons. 1987.
5. D.W. Fuerstenau, A. Abouzeid. "Effect of fine particles on the kinetics and energetics of grinding coarse particles". International Journal of Mineral Processing. 31, 151-162. 1991.
6. Bond. "The third theory of comminution". Transactions of AIME Mining Engineering. 193, 484-494. 1952
7. R. Laborde Brown. "Modelación y Simulación del proceso de molienda del mineral laterítico, con composición sustancial variable". Tesis Doctoral, ISMMMoa, Cuba. 2005.
8. J.M. Menéndez-Aguado, J.M.M., A.L. Coello-Velázquez, O. Tikjonov, M.A.R. Díaz, "Implementation of energy sustainability concepts during the comminution process of the Punta Gorda nickel ore plant (Cuba)". Powder Technology. 170, 153-157. 2006.
9. A.L. Coello-Velázquez., J.M. Menéndez-Aguado, R. Laborde Brown. "Grindability of lateritic nickel ores in Cuba". Powder Technology. 182, 113-115. 2008.
10. F. Bond. "Crushing and Grinding Calculations". Allis Chalmers Manufacturing Co. 1961

LIGA FOSFÓRICA A ALTA TEMPERATURA EN ARCILLA CAOLINÍTICA

HIGH TEMPERATURE PHOSPHATE-BONDED KAOLINITIC

Mocciaro, A.¹, Lombardi, M.B.^{1/2}, Scian, A.N.^{1/2}

¹ CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET La Plata), Cno. Centenario y 506 M.B. Gonnet. CP 1897, Argentina.

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, calle 47 y 115. CP 1900 La Plata, anamocciaro@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto ligante del fosfato de monoaluminio (MAP) a alta temperatura en la arcilla Tincar, para ello el MAP se sintetizó en el laboratorio y se formularon diferentes mezclas de arcilla (activada térmicamente y sin activar) con 10% de MAP; también se utilizó únicamente arcilla para comparar los cerámicos obtenidos. Los materiales se conformaron por prensado en forma de barras prismáticas a 40 MPa (7 x 7 x 50 mm), las cuales se trataron térmicamente en horno eléctrico a 1000°C y 1400°C durante una hora.

A 1400°C se observó que la resistencia mecánica a la flexión de las barras de arcilla sin liga fosfórica fue superior que la resistencia en las barras con las mezclas arcilla-MAP. A su vez entre las barras a las que se les adicionó MAP, presentaron mejor resistencia mecánica aquellas confeccionadas con la arcilla sin tratamiento térmico. En cambio, a 1000°C las barras de mezcla arcilla sin activar-MAP mostraron mayor resistencia mecánica que aquellas realizadas con arcilla.

También se estudió la distribución de tamaño de poro por intrusión de mercurio de todos los materiales, observándose notables diferencias entre las diferentes mezclas estudiadas. A cada temperatura las curvas de distribución de los distintos cerámicos respondieron a un mismo patrón de comportamiento.

En base a los resultados obtenidos se observó que en los procesos de sinterizado se produce vitrificación a temperaturas mucho más bajas cuando hay MAP en el sistema que sin la presencia del mismo; por lo cual a 1400°C se alcanza un elevado porcentaje de vidrio el cual influye en la resistencia mecánica de los cerámicos.

Palabras Clave: arcilla caolinítica, liga fosfórica, fosfato de monoaluminio.

ABSTRACT

The binder effect of monoaluminum phosphate (MAP) was studied at high temperature in Tincar clay, for which the MAP was synthesized in the laboratory and different mixtures of clay were made (thermally-activated and not activated) and 10% of MAP; only Tincar clay was also used to compare the obtained ceramics. The materials were made by pressing prismatic bars at 40 MPa (7 x 7 x 50 mm) and were thermally treated in an electric furnace at 1000°C and 1400°C during one hour.

The mechanical strength of the sintered bars at 1400°C without phosphate binder was higher than the mechanical strength of the bars of the mixtures Tincar-MAP. Between the bars with MAP the best mechanical strength was performed for the bars made with clay without heat

treatment. However, at 1000°C the mechanical strength was higher for the bars with not activated clay and MAP than the bars of clay.

The open pore size distribution was studied by mercury intrusion on all materials, observing notable differences between the samples studied. At each temperature distribution curves showed the same pattern.

Based on the results obtained it was found that in sintering processes vitrification occurs at much lower temperatures when MAP is in the system; whereby there are a high percentage of glass at 1400°C which influences on the mechanical strength of the ceramics.

Keywords: kaolinitic clay, phosphate binder, monoaluminum phosphate.

INTRODUCCIÓN

Los materiales refractarios poseen una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades termomecánicas. Un tipo de estos materiales cerámicos son los basados en mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), una forma de obtenerlos es a partir de la descomposición térmica de la arcilla a temperaturas superiores a 1200°C. Los materiales de mullita se caracterizan por su alta resistencia mecánica, altos módulo de rotura, alta refractariedad, buena resistencia al choque térmico, estabilidad química y su alto punto de fusión, entre otros [1].

En la producción de los materiales cerámicos existen diversas ligas: orgánica temporal, por temperatura, química, etc. Dentro de la liga química se encuentra la liga fosfórica que se produce al utilizar sales ácidas o soluciones de ácido fosfórico (H_3PO_4) con óxidos básicos o anfóteros (alúmina, magnesia, zirconia, etc) [2,3].

En este trabajo se estudian las propiedades de cerámicos elaborados con una arcilla caolinítica de mediano contenido en alúmina y fosfato de monoaluminio ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) y se las compara con las propiedades de un cerámico elaborado únicamente con arcilla.

PARTE EXPERIMENTAL

Para estudiar el comportamiento de la liga fosfórica a altas temperaturas en la producción de cerámicos de base arcillosa se sintetizó fosfato de monoaluminio (MAP) al 40% en el laboratorio a partir de pseudoboheimita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y ácido fosfórico.

La arcilla utilizada es una caolinita nacional (Tincar) que se la utilizó en dos estados: con y sin activación térmica. La activación térmica consistió en una calcinación a 700°C, temperatura a la cual la estructura caolinítica de la arcilla desaparece generando un sistema amorfo (metacaolín) [4].

Se prepararon mezclas de arcilla activada y sin activar con 10% de MAP (el porcentaje es en base a la cantidad de arcilla), disponiendo además de arcilla para utilizarla como comparación de los materiales finales. Se prensaron uniaxialmente barras prismáticas a 40 MPa. y se trataron térmicamente en horno eléctrico a 1000°C y 1400°C durante una hora. En el caso de la arcilla activada se adicionó un 10% de polivinil alcohol al 6% para mejorar la resistencia en verde de las barras.

A los cerámicos obtenidos se les estudió la distribución de tamaño de poros abiertos por intrusión de mercurio con un equipo Pascal – Thermo Fisher 440, el porcentaje de porosidad abierta por el método de Arquímedes (según norma IRAM 12510) y la resistencia mecánica a través del módulo de rotura a la flexión en tres puntos (MOR) con un equipo Instron 5985 (bajo lineamiento de norma IRAM 12511)

Las fases cristalinas se analizaron por difracción de rayos X (DRX) usando un equipo Philips PW-370 con radiación Cu-K α ($\lambda=0.154$ nm.) y con el método de Ohlberg se semicuantificó la fase cristalina [5]. Este método permite determinar el porcentaje de cristalinidad en materiales

parcialmente desvitrificados por la interpolación entre la línea de base del difractograma de sílice amorfa y cuarzo cristalino (ecuación 1).

$$\%C = 100 \frac{(I_{vid} - I_{med})}{(I_{vid} - I_{cris})} \quad (1)$$

dónde I_{vid} , I_{cris} , I_{med} son las intensidades del fondo en $22,5^\circ$ correspondientes a una muestra 100% vítrea, 100% cristalina y la muestra parcialmente cristalina respectivamente. Como muestra 100% vítrea se utilizó vidrio de sílice y como muestra 100% cristalina cuarcita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El porcentaje de porosidad abierta obtenida de los materiales finales se muestra en la Figura 1; en ella se observa que a 1000°C los porcentajes son mayores que a 1400°C . Esto se debe al grado de densificación del material siendo mayor a mayor temperatura disminuyendo entonces su porosidad. A su vez, a una dada temperatura los materiales realizados a partir de arcilla activada térmicamente y MAP tienen mayor porosidad que los otros materiales.

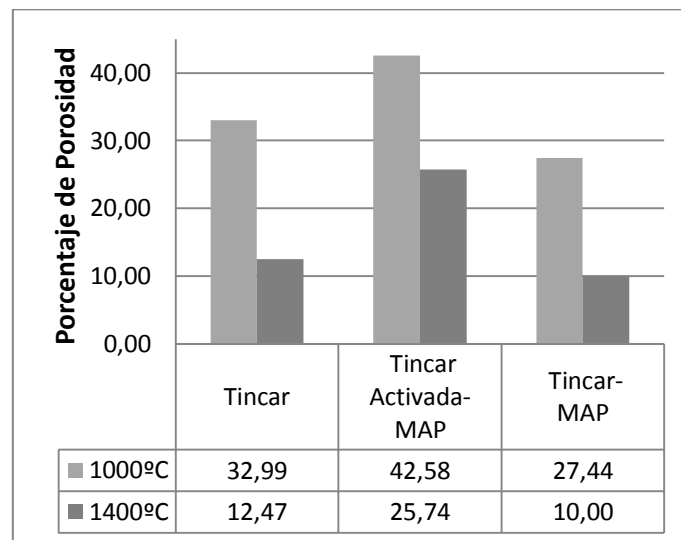


Figura 1. Porcentaje de porosidad a 1000°C y 1400°C .

En las Figuras 2 y 3 se muestran las curvas de distribución de tamaño de poro de los materiales a ambas temperaturas de trabajo, en el rango comprendido entre 2 nm y 10.000 nm. En ellas se observa que el mayor volumen de poro, para este rango, se presenta cuando se utiliza la Tincar activada térmicamente. A 1000°C se ve que el menor tamaño de poro es el del sistema Tincar-MAP, esto se corresponde con el porcentaje de porosidad abierta total obtenido con el método de Arquímedes y con el valor de resistencia mecánica (Figura 4).

En el rango de trabajo todos los materiales calcinados a 1000°C mostraron distribuciones continuas y amplias, siendo el sistema Tincar activada-MAP el que presentó mayor porosidad y mayor tamaño poros, esto es congruente con lo observado en la Figura 1 de porcentaje de porosidad.

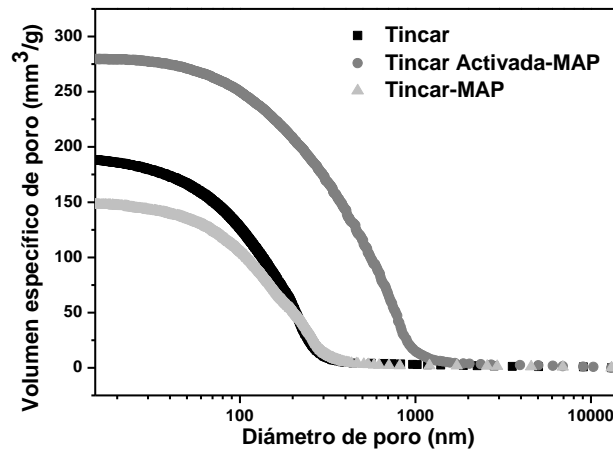


Figura 2. Distribución de tamaño de poro a 1000°C.

Las curvas de distribución de tamaño de poro muestran distinto comportamiento a 1400°C. Las curvas son estrechas en distribución, con tamaños promedio mayores que a menor temperatura y con menores volúmenes totales de poro. Lo observado mostró que los poros de menor tamaño vistos a 1000°C se unieron para formar poros de mayor tamaño pero con un menor volumen total.

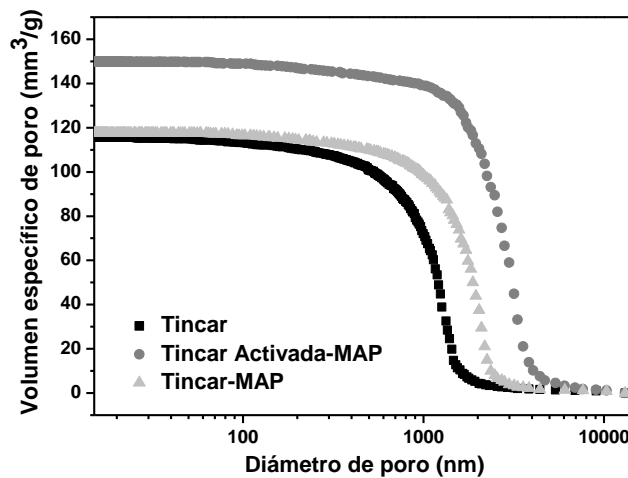


Figura 3. Distribución de tamaño de poro a 1400°C.

El módulo de resistencia a la flexión de los materiales se muestra en la Figura 4. A 1000°C se observó que el sistema Tincar-MAP posee mayor resistencia mecánica; pero a 1400°C los cerámicos de únicamente arcilla tienen un módulo mayor que aquellos a los que se les adicionó MAP.

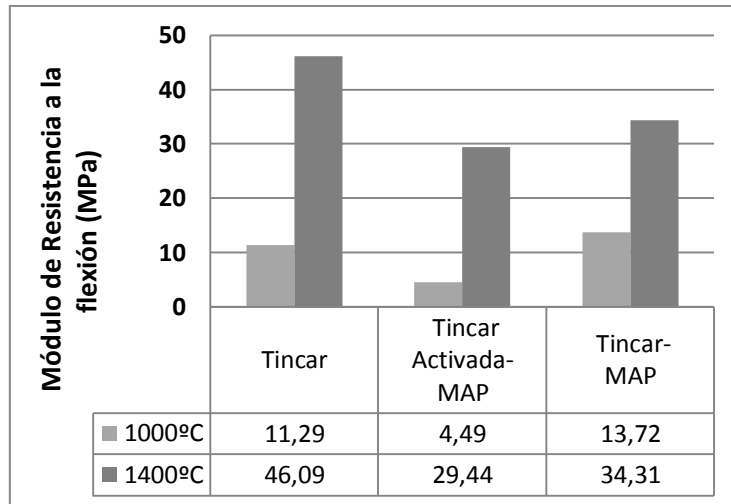


Figura 4. Resistencia mecánica a la flexión a 1000°C y 1400°C.

Según lo observado en la Figura 4 y comparando con las curvas de distribución de tamaño de poro (Figuras 2 y 3) se ve consistencia en todos los resultados obtenidos, siendo que para todos los casos una menor porosidad y un menor tamaño de poro conducen a una mayor resistencia mecánica si se compara entre materiales con igual procesamiento. En cambio, entre diferentes tratamientos térmicos la sinterización del material juega el rol más preponderante

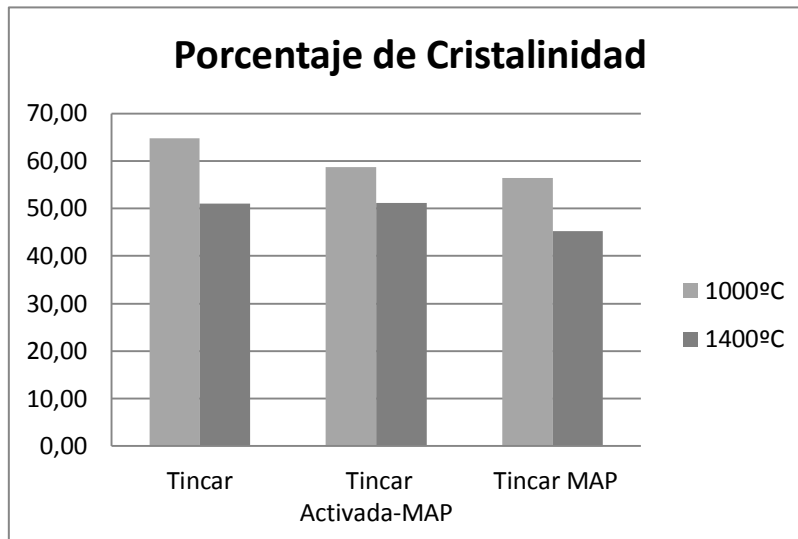


Figura 5. Porcentaje de cristalinidad a 1000°C y 1400°C.

En la figura 5 se muestran los porcentajes de cristalinidad calculados a partir del método de Ohlberg. En base a los resultados obtenidos se observó que en los procesos de sinterizado se produce vitrificación a temperaturas más bajas cuando está presente el MAP (el P_2O_5 es formador de vidrio al igual que el SiO_2), por lo cual a 1400°C se alcanza un elevado porcentaje de vidrio que cual influye en la resistencia mecánica del material final.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se concluye que:

- La incorporación del MAP a la arcilla Tincar produce un aumento de la resistencia mecánica del cerámico cuando es calcinado a 1000°C.
- A 1400°C la mejor performance mecánica se obtiene con el material producido únicamente con arcilla, esto puede deberse al menor tenor de vidrio ya que no existe la presencia de MAP en el sistema.
- En ambas temperaturas estudiadas la utilización de arcilla activada térmicamente produce un aumento en la porosidad abierta del material.
- La porosidad obtenida en los materiales tratados a 1400°C, comparada con la de los materiales a 1000°C disminuye en volumen total de poros, pero aumenta el tamaño promedio de poro y la curva de distribución se hace estrecha.

REFERENCIAS

1. H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildman. "Structure and Properties of Mullite- A Review". Journal of the European Ceramic Society 18; 329-344. 2008
2. W. D. Kingery. "Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: I, Literature Review". Journal of the American Ceramic Society 33; 239-250. 1950
3. J.E. Cassydy. "Phosphate Bonding Then and Now". American Ceramic Society Bulletin 56; 640-643. 1977.
4. L. Kuo-Chung , T. Gareth, A. Caballero, J.S. Moya, S. De Aza. "Time-Temperature-Transformation Curves for Kaolinite- α -Alumina" Journal of the American Ceramic Society 77(6); 1545-1552. 1994
5. S. M. Ohleberg, W. Strickler. "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by x-Ray Diffraction". Journal American Society 45; 170-171. 1962

**ESTUDIO DE CARACTERIZACION DE LAS ARENAS DEL
CORREDOR BIOCEANICO, DEPARTAMENTO JACHAL, PROVINCIA
DE SAN JUAN COMO RECURSO MINERO SUSCEPTIBLE DE SER
EXPLOTADO COMO MATERIA PRIMA INDUSTRIAL
CHARACTERIZATION STUDY OF CORRIDOS BIOCEANIC SANDS,
JÁCHAL DEPARTMENT, PROVINCE OF SAN JUAN, AS A MINERAL
RESOURCE SUSCEPTIBLE TO BE OPERATED AS RAW
INDUSTRIAL MATERIAL**

Mariel Negrelli; Marina Romero; Agustín Arroqui; María Valentina Soria

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador Gral. San Martín Oeste 1109, Capital, San Juan. CP J5400ARL
marielnegrelli@gmail.com; valentinasoria@yahoo.com.

RESUMEN

Se lleva a cabo un estudio de caracterización de los materiales arenosos existentes en el Corredor Bioceánico, Departamento Jáchal, Provincia de San Juan. Tomando como base un análisis geomorfológico realizado mediante el procesamiento digital de imágenes satelitales, se identificó preliminarmente 7 unidades geológicas ricas en materiales arenosos. Las mismas fueron caracterizadas desde los puntos de vista granulométrico, mineralógico y de caracterización morfológica de granos, tendiente a definir su eventual uso industrial. La evaluación de resultados permite validar como apta la técnica de estudio empleada y definir a los materiales arenosos de la región como limitados en cuanto a la perspectiva de uso, en la que se prevé su aplicación básica como áridos en la industria de la construcción.

Palabras Clave: caracterización de arenas, análisis geomorfológico, usos industriales

ABSTRACT

A characterization study of sandy materials, existing in the area of the bi-oceanic corridor, Jáchal department, San Juan province Argentina is carried out. Based on a geomorphological analysis aided by satellite image processing is possible to identify seven sand rich geological units. They are characterized from the point of grain size, mineralogical and morphological characterization of grains, tending to define eventual industrial use. Considering the result evaluation can be validated as suitable study technique used and define the sandy materials in the region as limited in use perspective, which is expected its basic application as aggregates in the construction industry.

Key Words: characterization of sandy materials, geomorphological analysis, industrial uses

INTRODUCCIÓN

La concreción reciente del corredor Bioceánico en el Departamento Jáchal, Provincia de San Juan, ha despertado el interés de estudiar los recursos del área; teniendo en cuenta que eran territorios carentes de vías de comunicación en el pasado y por consiguiente con un nivel de estudio y conocimiento bajo. Las ventajas logísticas de esta obra alientan la identificación de materias primas naturales con potencial aplicación industrial. Las arenas minerales han cobrado en los últimos tiempos un particular interés por su creciente aplicación por ejemplo

en la industria petrolera en la técnica de “fracking” o fracturamiento hidráulico. A partir del conocimiento geomorfológico de la región, se han seleccionado áreas para la realización de muestreos de los cuerpos sedimentarios arenosos o areniscas con el fin de su caracterización. (Ver Figura 1). Metodológicamente el estudio ha comprendido distintas etapas y tareas cuyos aspectos metodológicos particulares se describen a continuación; juntamente con los resultados de cada una de las tareas.

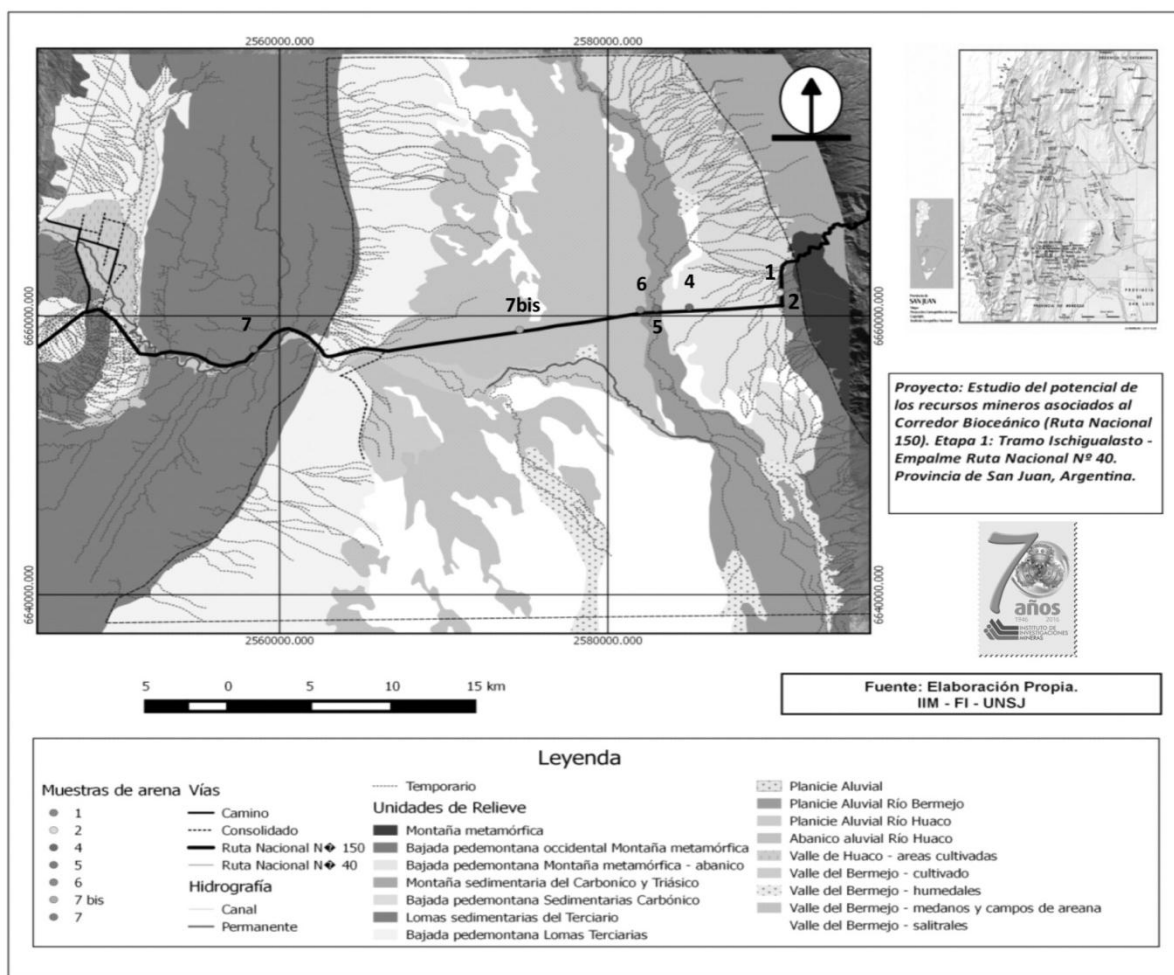


Figura 1: Unidades Geomorfológicas y muestreo en el área de estudio

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización geológica y geomorfológica del área.

La geomorfología es esencial en el análisis de las unidades de paisaje y posee un rol estructurador, ya que el área de estudio presenta una importante variedad de relieves y formas. Como partida se utilizó el sistema de clasificación de Zinck (1988)[1], propuesto por Barreda Cano et. al. (1996)[2]. Este sistema se basa en un criterio jerárquico, que tiene 6 niveles con diferentes niveles de abstracción. El nivel 4 corresponde a la categoría de Grupo cuyo concepto genérico es el *paisaje* que corresponde a nivel conceptual a un “área caracterizada por la repetición de tipos de relieve similar o por una asociación de relieves diferentes, como por ejemplo montañas, valles, pie de monte o bajada pedemontana”. Así se relacionó las Unidades de Paisaje elaboradas a partir de la geomorfología, y su asociación a la textura de los suelos aportada por Varela y Puertas (2005)[3], en base al análisis de suelos en función de las características texturales, definidas en la clasificación de Storie (1970)[4], para las

fracciones finas y la de Etchevehere (1976)[5], para las fracciones de suelos con tamaños mayores a 2mm. El resultado de la caracterización se muestra en la Tabla 1 mayores detalles sobre la unidades geomorfológicas identificadas pueden analizarse en Soria et. al. 2014[6]

Tabla 1: Unidades de Paisaje asociada a textura superficial. Fuente: 1. Soria et. al (2014); 2. Varela y Puertas (2005) en base a Storie (1970) y Etchevehere (1976).

Unidades De Paisaje¹	Textura de suelos superficial²
Lomas Sedimentarias del Terciario	Rocas sedimentarias clásticas
Piedemonte de Lomas Sedimentarias del Terciario.	Suelos pedregosos, guijarrosos y gravillosos con matriz de textura gruesa y media.
Montaña Sedimentaria del Paleozoico	Rocas sedimentarias químicas y clásticas
Planicie Aluviales Actuales	Suelos con grava. Suelos de textura gruesa (arena gruesa a media) y de textura media (franco areno limoso)
Montañas Metamórficas	Rocas metamórficas e ígneas.
Piedemonte montañas metamórficas	Suelos pedregosos y guijarrosos, con matriz de textura gruesa.
Montaña Sedimentaria del Carbónico - Triásico	Rocas sedimentarias clásticas e ígneas.
Piedemonte de Montaña Sedimentaria del Carbónico - Triásico	Suelos pedregosos y guijarrosos, con matriz de textura gruesa.
Salitrales	Suelos de textura media (arenas finas y franco areno limosas) y de texturas pesadas (limo arcillosos y arcillosos). Eflorescencias salinas.
Humedales	Suelos de textura media (arenas finas y franco areno limosas)
Médanos	Suelos de textura media (arenosa y franco areno limosa).
Planicie aluvial Río Bermejo	Suelos con grava. Suelos de textura gruesa (arena gruesa a media) y de textura media (franco areno limoso)
Abanico Aluvial Río Huaco	Suelos con gravas y arenas. Suelos de textura limosa y arenas finas.
Abanico Aluvial –Cultivado	Suelos con gravas y arenas. Suelos de textura limosa y arenas finas.

A fin facilitar la identificación de unidades geomorfológicas/geológicas portadoras de niveles arenosos, se llevó a cabo un procesamiento digital de imágenes satelitales, mediante el uso de imágenes hiperespectrales ASTER correspondientes al VNIR (Infrarrojo cercano) y al SWIR (Infrarrojo medio). Los trabajos de procesamiento, fueron correlacionados con las cartas geológicas del Servicio Nacional de Geología y Minería (Segemar) 1:200.000 y 1:250.000. La clasificación supervisada fue el proceso que respondió más eficientemente a los requerimientos del proyecto. Se aplicó el índice de discriminación de cuarzo ($QI = E11 * E11 / E10 * E12$) propuesto por Ninomiya, (2002) en Marqueti (2005:36)[7], para la identificación de sedimentos ricos en este mineral. Mayores detalle de la metodología empleada pueden consultarse en Soria, et al. 2015[8].

Muestreo

Se obtuvieron 7 muestras representativas de las unidades mapeadas, con un peso de aproximadamente 1Kg cada una. Las mismas fueron lavadas con agua destilada con el fin de

eliminar las impurezas orgánicas presentes.

Análisis Granulométrico

El tratamiento de las muestras en laboratorio tuvo una primera instancia de clasificación granulométrica mediante un separador mecánico, con una serie de tamices cumpliendo normas ASTM (American Society for Testing Materials). La serie utilizada fue: #16, #30, #50, #100, #140, #200 y #-200. Por el alto contenido de material fino, y para lograr una mejor caracterización de las muestras también se realizó un análisis utilizando el instrumento SediGraph III, el cual analiza partículas finas mediante procesos de sedimentación (fase húmeda). En la Tabla 2 se visualiza la participación en peso de las distintas fracciones en el contexto del peso total de la muestra estudiada y la descripción geológica general de la unidad a la que pertenece.

Tabla 2. Características granulométricas generales y unidades geológicas de las muestras.

Muestra	Mallas #	Peso Retenido	Peso Total	Geología
1	16	25,843g	100,55	Edad: Cuaternario (Pleistoceno) Unidad Orográfica: Piedemonte Sierra de Valle Fértil. Formación: Piedemonte Antiguo, sobre conos de deyección de la Sierra de Valle Fértil. Litología: sedimentos compuesto por clastos de conglomerados, areniscas (esquistos micáceos, anfíbolitas, etc.) y arenas gruesas a finas inconsolidados.
	30	7,695g		
	50	12,788g		
	100	16,401g		
	140	7,367g		
	200	7,484g		
-200	23,00g			
2	16	15,604g	98,92	Edad: Cuaternario (Pleistoceno) Unidad Orográfica: Piedemonte Sierra de Valle Fértil. Formación: Piedemonte Antiguo, sobre conos de deyección de la Sierra de Valle Fértil. Litología: sedimentos compuesto por clastos de conglomerados, areniscas (esquistos micáceos, anfíbolitas, etc.) y arenas gruesas a finas inconsolidados. Predomina, por su cercanía abundante material metamórfico.
	30	15,855g		
	50	33,127g		
	100	23,127g		
	140	4,781g		
	200	2,713g		
-200	3,748g			
4	50	21,060g	89,4	Edad: Cuaternario (Holoceno). Unidad Orográfica: Piedemonte Sierra de Valle Fértil. Formación: Abanico Aluvial distal, de Agua de la Peña. Litología: Sedimentos compuestos por alto predominio de arenas medianas a finas. Fanglomerados y conglomerado inconsolidados.
	100	37,658g		
	140	16,386g		
	200	14,312g		
	-200			
5	50	2,489g	97,75	Edad: Cuaternario reciente. Unidad Orográfica: Valle de Bermejo Formación: Planicie aluvial actual del río Bermejo. Litología: arenas finas, limos y abundante arcilla.
	100	38,956g		
	140	24,374g		
	200	13,801g		
	-200	18,154g		
6	50	1,865g	96,46	Edad: Cuaternario (Holoceno) Unidad Orográfica: Valle de Bermejo Formación: Médanos.
	100	74,435g		
	140	12,418g		

	200 -200	5,960g 1,801g		Litología: arenas finas, arenas limosas y limos.
7	30 50 100 140 200 -200	7,276g 41,594g 25,774g 6,409g 4,749g 13,250g	99,02	Edad: Terciario (Neógeno). Unidad Orográfica: Precordillera Oriental. Formación: Río Jáchal (Grupo Portón Grande). Litología: sedimentitas estratificadas, formadas por areniscas finas, limolitas y conglomerados, con intercalación de tobas en la base.

Análisis Mineralógico

Todas las fracciones granulométricas obtenidas fueron analizadas mineralógicamente a través de la observación microscópica estereoscópica (Leica S6D objetivo 1x, y microscopia de luz transmitida obtenida de un microscopio óptico (marca Leica DM 2700 P), Técnica de líquido de inmersión de grano suelto). Se determinó además cualitativamente la redondez de las partículas minerales, por comparación con patrones visuales.

Resultados del análisis mineralógico de las muestras

El análisis en el microscopio y con el apoyo de la lupa binocular confirma que la mineralogía existente en la generalidad de las facies arenosas estudiadas, están constituidas por componentes variados, en su mayoría por siliciclásticos. Entre los componentes más frecuente es el cuarzo (variedad cristalina de tipo hialina y lechosa). En general, el porcentaje de cuarzo hialino es mayor en comparación con el del cuarzo lechoso. Los correspondientes a los tipos hialinos, predominaron los incoloros y en menor cantidad los rosados translúcidos. Con respecto a los de tipo lechoso, prevalecieron los tonos blanquecinos, amarillentos y pardos. Algunos individuos de cuarzos de tipo lechosos se encontraron parcialmente recubiertos por pátinas ferruginosas. Los granos de cuarzo en general, se manifestaron de formas angulosas a redondeadas y sub redondeadas; los hialinos fueron los que presentaron mejor esfericidad que el resto. En menor proporción se observó la presencia de fragmentos líticos, de diferentes tamaños, que corresponden a rocas metamórficas como filitas, anfibolitas y esquistos cuarzo-micáceos. Todas las muestras estudiadas, manifestaron efervescencia al agregado del ácido clorhídrico, indicando el contenido de material fino de composición carbonática adherido a los granos minerales que la componen.

Tabla 3. Análisis mineralógico de las muestras de arenas (M1-M2-M3-M4-M5-M6-M7) correspondiente a la malla -70+100#.

MUESTRA M1	%	MUESTRA M2	%	MUESTRA M4	%	MUESTRA M5	%
Cuarzo hialino	52	Cuarzo hialino	35	Cuarzo hialino	50	Cuarzo hialino	54
Cuarzo lechoso	28	Cuarzo lechoso	25	Cuarzo lechoso	36	Cuarzo lechoso	38
Fragmentos líticos	13	Fragmentos líticos	33	Fragmentos líticos	4	Fragmentos líticos	2
Minerales micáceos	7	Minerales micáceos	7	Minerales micáceos	4	Micas	6
				Minerales carbonáticos	6		
MUESTRA M6	%	MUESTRA M7bis	%	MUESTRA M7	%		
Cuarzo hialino	31	Cuarzo hialino	56	Cuarzo hialino	50		

Cuarzo lechoso	63	Cuarzo lechoso	25	Cuarzo lechoso	40		
Micas	6	Fragmentos líticos	11	Fragmentos líticos	6		
		Minerales micáceos	1	Micas	4		
		Minerales carbonáticos	7				

CONCLUSIONES

Se han caracterizado mineralógicamente los depósitos arenosos en el contexto del corredor Bioceánico en el Departamento Jáchal, Provincia de San Juan. Las arenas provienen básicamente de litologías metamórficas (Sierra de Valle Fértil) al este y por rocas sedimentarias de Precordillera al Oeste. Las muestras analizadas presentan altas concentraciones de cuarzo, la que aumenta conforme disminuye la granulometría. Secundariamente las muestras se caracterizan por la presencia de fragmentos líticos, micas, y partículas de caliza (reacción al HCl).

BIBLIOGRAFÍA

1. J. A. Zink. "Phisiography and soil. Soil survey course". ITC. Enschede, the Netherlands. 156 pp. 1988
2. J. I. Barreda Cano; J. Bosque Sendra. "Delimitación de unidades homogéneas del relieve a partir de un modelo digital de elevaciones". Estudios Geográficos. 225, 615-643. 1996.
3. S. I. Varela, M. C. Puertas. "Capítulo: Geomorfología y Suelos". En: Z. García, S. G. Ortiz. Informe: Proyecto La Desertificación en el Valle del Río Bermejo y Área de Influencia. Potencialidades en el Marco de una Planificación del Desarrollo Humano Sustentable. Primera Etapa Sector Norte. Facultad de Ciencias Sociales, Universidad Nacional de San Juan. 2005.
4. R. Storie. "Manual de evaluación de suelos". México: Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana (UTHEA). 1970.
5. P. Etchevere. "Normas de reconocimiento de suelos". INTA, San Juan. 1976
6. M. V. Soria, S. I. Varela, M. A. Matar, M. E. Romero, M. C. Puertas. "Unidades de paisaje, en un sector del Corredor Bioceánico. Departamento Jáchal. San Juan". (U. d. Bio, Ed.) Revista Tiempo y Espacio. 31, 99-128. 2014
7. C. Marqueti. "Metodología y análisis de imágenes ASTER para la exploración mineral en un sector de la Cordillera de Colangüil, San Juan, Argentina". En: Contribuciones Técnicas. Proyecto Geosat-AR. AnalesSEGEMAR-JICA. 41, Buenos Aires. 2005
8. M. V. Soria, A. Arroqui, S. I. Varela, M. C. Puertas, M. E. Romero. Aplicación de geotecnologías para la delimitación y análisis de fuentes de arenas en el Valle del Bermejo. Actas Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas a la Industria – CLICAP, ISBN: 978-987-575-119-4. San Rafael, Mendoza. 2015.

INTERAÇÃO ENTRE AMIDO E HEMATITA E SUA INFLUÊNCIA NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

THE INTERACTION OF STARCH AND HEMATITE AND ITS INFLUENCE ON IRON ORE FLOTATION

Peçanha, E. R.¹, Schneider, C. L.¹, Monte, M. B. M.²

¹ Centro de Tecnologia Mineral CETEM/MCTI. Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro, Brasil.

² Instituto Tecnológico - ITV Mineração, Avenida Juscelino Kubitschek, 31, Ouro Preto, 35.400-000, Minas Gerais, Brasil.
erohem@cetem.gov.br

RESUMO

Neste estudo apresentam-se os resultados do potencial eletrocinético de uma suspensão coloidal de amido gelatinizado, de hematita e de quartzo, em função do pH. Os colóides de amido adquirem cargas de superfície devido à presença de grupos funcionais, tais como, -OH (hidroxila) e HC = O (aldeído), apresentando ponto isoelétrico de carga (PIE) em pH 2,5. Uma interação química forte do amido gelatinizado na superfície da hematita, sob condições alcalinas, foi observada neste estudo, pelas contribuições Lifshitz-van der Waals e ácido-base. A adsorção química do amido é dependente da hidroxilação da superfície da hematita. Com relação à adsorção da eteramina na superfície do quartzo, a espécie iônica responsável pela hidrofobicidade e consequente flotação deste mineral é $-O(CH_2)_3N^+H_3$, devido à uma interação eletrostática. A espécie molecular neutra $-O(CH_2)_3NH_2$ adsorve na superfície do quartzo em pH=10, porém, em menor extensão. A partir dos resultados de microflotação individual do quartzo e da hematita, em célula Patricth-Smith modificada, verificou-se que, em pH 10, a hematita deprimiu ($R_{\text{hematita}} = 5\%$) em presença de amido (1000 mg.L^{-1}), mesmo com o coletor eteramina (50 mg.L^{-1}) em suspensão. A recuperação do quartzo foi de 99%.

Palavras Chave: reagentes de flotação, hematita, quartzo, potencial zeta.

ABSTRACT

In this study we present the results of the electrokinetic potential of a colloidal suspension of gelatinized starch, hematite and quartz particles, as a function of pH. The starch colloids acquire surface charge due to the presence of functional groups such as -OH (hydroxyl) and HC = O (aldehyde), showing an isoelectric point of charge (IEP) at pH 2.5. A strong chemical interaction of gelatinized starch on the surface of hematite, under alkaline conditions, was observed in this study, due to the Lifshitz-van der Waals and acid-base contribution. The chemical adsorption of starch is dependent of hydroxylation of hematite surface. In relation to the adsorption of etheramine on quartz surface, the responsible ionic specie for the hydrophobization and hence flotation is $-O(CH_2)_3N^+H_3$, due to an attractive electrostatic interaction. The neutral molecular specie $-O(CH_2)_3NH_2$ adsorbs on quartz surface at pH=10, however, in lesser extent. From the microflotation results of quartz and hematite particles, in a modified Partridge-Smith Cell, it was verified that, at pH 10, the hematite particles were depressed ($R_{\text{hematite}} = 5\%$) with starch (1000 mg.L^{-1}), even in the presence of etheramine (50 mg.L^{-1}) in suspension. The quartz recovery was of 99%.

Keywords: flotation reagent system, hematite, quartz, zeta potential.

INTRODUÇÃO

No Brasil, a flotação catiônica reversa tem sido a técnica adotada para concentração de minérios itabiríticos, onde o quartzo (rejeito) é recuperado na espuma de flotação. Na flotação catiônica reversa, a flotação do quartzo é conduzida na presença de eteraminas (R-O-(CH₂)₃-NH₂). Por serem insolúveis em água, as eteraminas são normalmente comercializadas com grau de neutralização na faixa entre 25 e 30% com ácido acético, para aumentar sua solubilidade. A adsorção de eteraminas em quartzo, a partir de soluções alcalinas, leva em consideração as espécies iônicas do surfactante e também a sua forma molecular. Como resultado, colóides de amina podem precipitar na superfície do quartzo, tornando-o hidrofóbico. Já os minerais de ferro, são normalmente deprimidos com amido, uma mistura composta por amilopectina e amilose. Para tal finalidade, o amido é gelatinizado com hidróxido de sódio [1]. Dependendo do grau de conversão de amido gelatinizado, e dependendo da sua solubilidade em água, o mesmo apresenta-se na forma coloidal. As partículas coloidais do amido possuem uma carga global negativa, enquanto que, juntamente com as forças eletrostática, ácido - base e de van der Waals e ligações de H são importantes na interação com a hematita. Segundo Sotomayor *et al.* (1997) [2], o amido adsorve especificamente sobre os minerais quartzo e hematita. No entanto, a interação do amido na superfície do quartzo é fraca, em meio alcalino, e na presença de amina a adsorção é considerada muito mais forte e concorrente.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta um estudo do potencial eletrocinético de hematita e quartzo, antes e após a interação com amido e eteramina, respectivamente, na presença de eletrólito indiferente. Neste estudo apresentam-se os resultados do potencial eletrocinético de uma suspensão coloidal de amido gelatinizado em função do pH. Também foi realizada uma estimativa das energias de interação, com base na teoria de DLVO estendida (X-DLVO).

EXPERIMENTAL

Reagentes e amostras minerais

A pureza das amostras, hematita e quartzo, foi verificada por análise de Fluorescência de Raios X e indicou 96,8% e 99,3% de Fe₂O₃ e SiO₂, respectivamente. As amostras foram cominuídas e classificadas até a obtenção de partículas < 20 µm para os ensaios de potencial zeta e na faixa granulométrica entre 74 a 106 µm para os ensaios de microflotação. Todas as partículas produzidas foram suspensas em uma solução de KOH (1,0 mol.L⁻¹) por agitação magnética durante 3 horas. Posteriormente, foram lavadas várias vezes com água milli-Q até atingirem o pH desta mesma água. Estas duas últimas etapas tiveram por objetivo limpar a superfície das partículas minerais. Para o estudo de interação com quartzo e hematita foram utilizados eteramina, da Clariant e amido de milho da Vetec. Para preparo de 100 mL de amido gelatinizado, 1,00 ± 0,01g de amido foi pesado para 12,00 mL de NaCl (10⁻³M) e 2,00 mL de NaOH (10% p/v) em agitação magnética. A mistura foi avolumada para 100,00 mL de NaCl (10⁻³M).

Ensaio de mobilidade eletroforética

As medidas de potencial zeta dos minerais (< 20 µm) e dos reagentes de estudo foram realizadas individualmente no equipamento Malvern-Zetasizer (modelo nanosizer ZS). Em ambos os casos, a concentração mineral foi de 1 g.L⁻¹, e NaCl (1.10⁻³ mol.L⁻¹) foi utilizado como eletrólito indiferente. O pH foi ajustado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH. A avaliação dos perfis de potencial zeta para as superfícies de hematita e quartzo foi realizada antes e após a interação com amido (500 mg.L⁻¹) e eteramina (5 mg.L⁻¹), respectivamente.

Estimativa das Energias de Interação

A teoria DLVO estendida considera a interação total como um somatório de forças eletrostática, de van der Waals e ácido-base [3]. As energias de interação entre amido gelatinizado e a hematita (74 μm) foram estimadas com base na teoria X-DLVO. O procedimento de cálculo para desenvolvimento das curvas de força versus distância obteve respaldo no estudo de Peçanha *et al.* (2016) [4].

Ensaio de microflotação

Os testes de microflotação foram realizados para cada mineral, separadamente, na faixa granulométrica entre 74 a 106 μm , em tubo Patricth-Smith modificado. As partículas foram mantidas em suspensão por meio de agitação magnética. O condicionamento foi realizado na própria célula, na qual se usou 4,0 g de amostra mineral e 50 mL de eletrólito ($\text{NaCl } 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), em uma concentração de 1000 mg.L^{-1} de amido, durante cinco minutos; após, foi adicionada eteramina (50 mg.L^{-1}), e o sistema foi condicionado por mais um minuto. O tempo de flotação foi de seis minutos em uma célula de 250 mL. Os ensaios foram realizados em pH 10 e o ajuste realizado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de mobilidade eletroforética

O resultado de potencial zeta da hematita e do amido gelatinizado, em função do pH, antes e após interação, pode ser visualizado na Figura 1, para uma força iônica constante (NaCl na concentração de 10^{-3} M). A superfície de amido gelatinizado adquire cargas devido à presença de grupos funcionais, tais como, $-\text{OH}$ (hidroxila) e $\text{HC}=\text{O}$ (aldeído). Conforme observado na Figura 1, a superfície de amido gelatinizado é carregado negativamente na faixa de pH superior a 2,5. As partículas de hematita natural apresentaram um ponto isoelétrico (PIE) no valor de pH, aproximadamente, 5,0. Após a interação com amido, a curva passou por um deslocamento do PIE (de pH 5,0 para 3,0), indicando uma interação específica entre o amido e a hematita. Além disso, os valores de potencial tornam-se positivos, na faixa de pH compreendida entre 1,5 e 4,0, muito próximos aos encontrados para o amido na presença somente do eletrólito.

O potencial zeta do quartzo, em função do pH, na presença e ausência de eteramina (5 mg.L^{-1}) pode ser observado também na Figura 1. De acordo com a curva do quartzo, o PIE apresenta-se em, aproximadamente, pH 1,8. Este resultado está em concordância com a literatura [5]. Na presença de eteramina (5 mg.L^{-1}), o potencial zeta do quartzo adquiriu carga positiva em pH próximo de 2 e reversão de carga ocorrendo em pH 3,5 [6]. Um perfil semelhante ao da curva de quartzo após interagir com eteramina foi apresentada por Vidyadhar *et al.*, 2002 [7]. De acordo com Lehninger (1917) [8], as moléculas derivadas de amônia apresentam pK_a (para $\alpha\text{-NH}_3^+$) entre 9,0 e 10,8, ou seja, 50% da molécula está protonada e 50% está desprotonada [9, 10]. De acordo com a Figura 2, quando o pH é alterado de 3,5 para 9,5 ocorre uma interação eletrostática entre quartzo e eteramina e, os íons do surfactante que são carregados positivamente começam a se adsorver na superfície mineral, para a concentração estudada de surfatante [6].

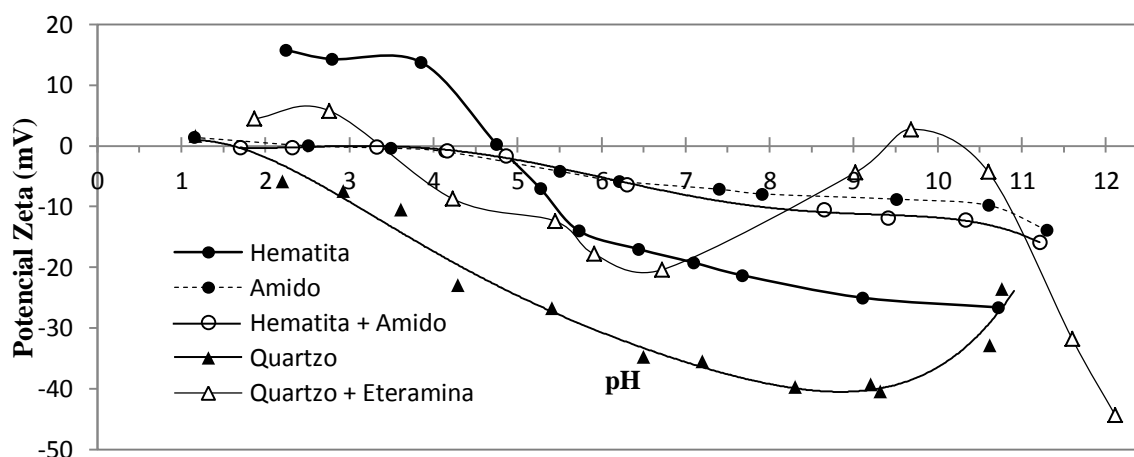


Figura 1. Potencial zeta da hematita antes e após sua interação com 500 mg.L^{-1} de amido e de quartzo antes e após sua interação com 5 mg.L^{-1} de eteramina. Em $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

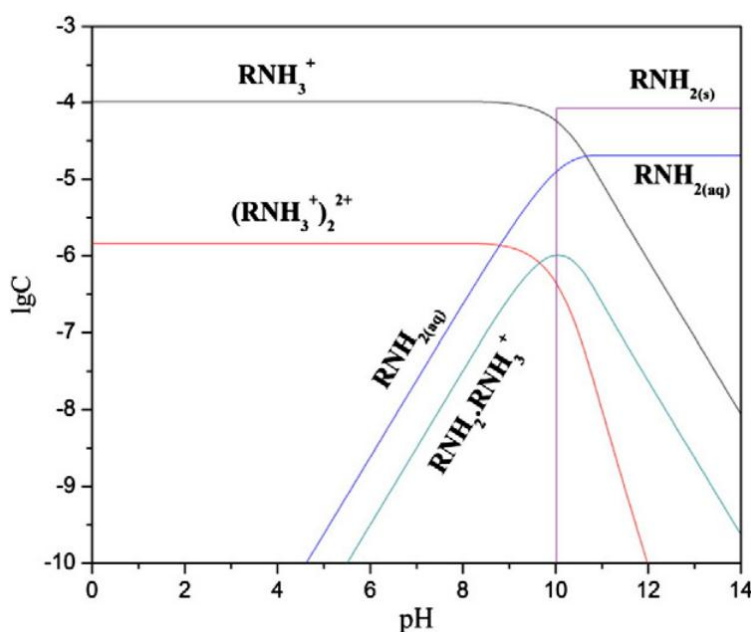


Figura 2. Diagrama de distribuição de aminas derivadas de amônia em função do pH. (Conc. total = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) [11].

Estimativa das Energias de Interação

A partir da Figura 3 observa-se o perfil das curvas de interação em função da distância de separação entre as superfícies de amido e hematita, em força iônica constante. Os potenciais Lifshitz-van der Waals e ácido-base contribuem positivamente para que ocorra atração entre amido e hematita, independente da distância de separação entre as superfícies. Embora a teoria preveja repulsão eletrostática até próximo à distância de $4,5 \text{ nm}$, esta não impede que ocorra adesão entre as superfícies. De acordo com o perfil da curva X-DLVO, a teoria indica um mínimo primário menor que $-80 \times 10^{-20} \text{ J}$. Observa-se que o somatório de potenciais, a curva X-DLVO, indicou que as partículas de amido e hematita se aderem umas nas outras, se ultrapassarem a barreira energética existente ($10 \times 10^{-20} \text{ J}$) [12].

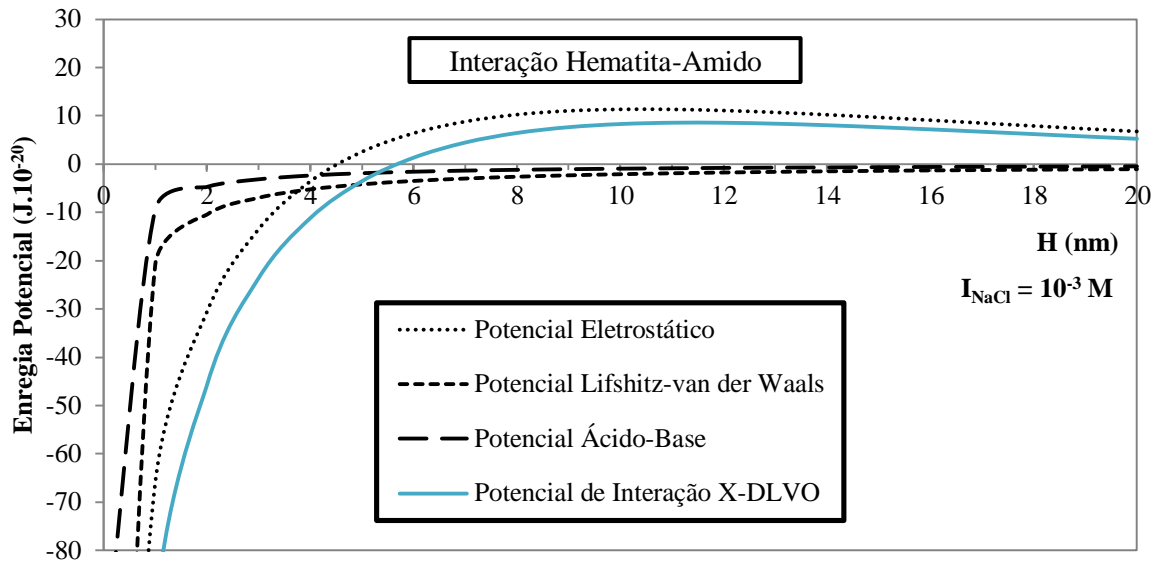


Figura 3. Curvas de energia em função da distância para o sistema hematita-amido, em pH 10.

Ensaio de microflotação

Os resultados de cinética de flotação representados em gráfico de flotabilidade versus tempo são mostrados na Figura 4. Para condições físico-químicas equivalentes, o quartzo exibiu flotabilidade próxima de 100% em seis minutos de flotação. Em contra partida, a flotabilidade de hematita apresentou valores próximos de 0%. A partir das medidas de potencial zeta, a faixa de pH entre 9,5 e 10,5 apresentou potencial de carga positivo para quartzo e negativo para hematita, sob as mesmas condições de eletrólito. Os estudos de flotação em pH 10 corroboram essa discussão.

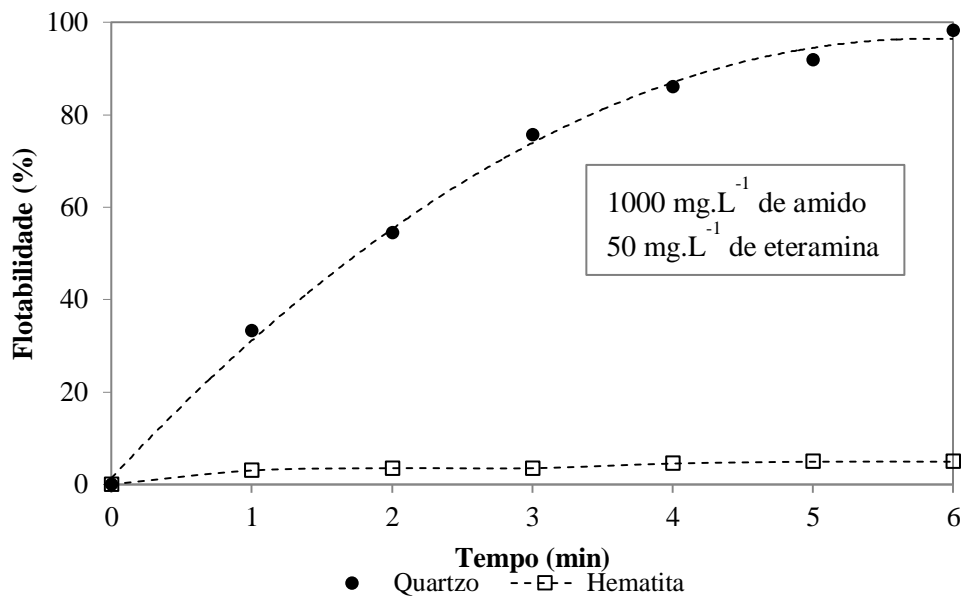


Figura 4. Recuperação de quartzo e hematita em função do tempo, na presença de 1000 mg.L⁻¹ de amido e 5 mg.L⁻¹ de eteramina e em pH 10.

CONCLUSÃO

Os colóides de amido gelatinizado adquirem cargas de superfície devido à presença de grupos funcionais, tais como, -OH (hidroxila) e HC = O (aldeído), apresentando ponto isoelétrico de carga (PIE) em pH 2,5. Uma interação química forte do amido gelatinizado na superfície da hematita, sob condições alcalinas, foi observada neste estudo, pela contribuição Lifshitz-van der Waals. Com relação à adsorção da eteramina na superfície do quartzo, a espécie iônica responsável pela hidrofobicidade e consequente flotação deste mineral é $-O(CH_2)_3N^+H_3$, devido à uma interação eletrostática. A espécie molecular neutra $-O(CH_2)_3NH_2$ adsorve na superfície do quartzo em pH=10, porém, em menor extensão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Plano de Capacitação Institucional PCI do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação pela bolsa de Desenvolvimento Institucional concedida à um dos autores. Ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) e ao Instituto Tecnológico VALE pelo Acordo de Cooperação Institucional.

REFERÊNCIAS

1. A. C. Araujo, A. E. C. Peres, P. R. M. Viana, J. F. Oliveira. Flotação de minérios de ferro. In: A. P. Chaves (Org). "Teoria e prática do tratamento de minérios". Editora Oficina de Textos. 3ª Edição. 2013.
2. S. Montes-Sotomayor, R. Hout, M. Kongolo. "Technical note flotation of silicated gangue iron ore: mechanism and effect of starch". Minerals Engineering. 97, 71-76. 1997.
3. Botero, A.E., Torem, M.L., Mesquita, L.M.S. "Surface chemistry fundamentals of biosorption of *Rhodococcus opacus* and its effect in calcite and magnesite flotation". Minerals Engineering. 21 (1), 83-92. 2008.
4. Peçanha, E.R., Monte, M.B.M., Torem, M.L. "Estudo de interação seletiva de hematita em relação ao quartzo". Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Rio de Janeiro: ABM. 2016.
5. E. Larsen, R. A. Klein. "Towards a new process for the flotation of quartz". Minerals Engineering. 83, 13-18. 2015.
6. D. W. Fuerstenau, Pradip. "Zeta potential in the flotation of oxide and silicate minerals". Advances in Colloid and Interface Science. 114-115, 9-26. 2005.
7. A. Vidyadhar, K. Hanumantha Rao, K. S. E. Forssberg. "Adsorption of N-tallow 1,3-propanediamine-dioleate collector on albite and quartz minerals, and selective flotation of albite from greek stefania feldspar ore". Journal of Colloid and Interface Science. 248, 19-29. 2002.
8. Lehninger, A. J. "Bioquímica: Componentes moleculares das células". Editora Edgard Blücher. 2º Edição. 1917.
9. D. Voet, J. G. Voet. "Bioquímica". Editora Artmed. 4º Edição. 2013.
10. A. C. Araujo, A. E. C. Peres, P. R. M. Viana, J. F. Oliveira. Flotação de minérios de ferro. In: A. P. Chaves (Org). "Teoria e prática do tratamento de minérios". Editora Oficina de Textos. 3ª Edição. 2013.
11. A. Liu, J. Fan, M. F. "Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (001) surface in the aqueous solution". International Journal of Mineral Processing. 134, 1-10. 2015.
12. Jeong-Ann, P., Song-Bae, K. "DLVO and XDLVO calculations for bacteriophage MS2 adhesion to iron oxide particles". 181, 131-140. 2015.

PROCESAMIENTO DE ARENAS SILÍCEAS PARA SU USO COMO AGENTES DE FRACTURACIÓN

SILICEOUS SAND PROCESSING FOR BEING USED AS FRACTURING AGENTS

Sarquís, P. E.¹; Cevinelli, H.¹; Castro, G.¹; García, L.¹; Salem, C.¹, Gonzalez, M.²

¹Instituto de Investigaciones Mineras-UNSJ. Av. San Martín 1109 oeste, San Juan.

²CONICET

psarquis@unsj.edu.ar

RESUMEN

En el año 1959 se realizó la primera fractura en Argentina por la empresa YPF. Desde entonces, las tecnologías y criterios de diseño han evolucionado fuertemente, y ahora, con el comienzo de la explotación de los reservorios de shale gas y shale oil los avances son aún mayores. Estos cambios modifican también la visión de los agentes de sostén necesarios para este tipo de reservorios. En efecto, con el inicio de la producción masiva de los yacimientos tight gas y luego la de los shale, la cantidad de operaciones de fracturas se incrementó fuertemente, primero en los Estados Unidos y luego en el resto de los países productores. Eso obligó a diversificar las fuentes de producción de arenas y sintéticos. La calidad de estos productos se especifica en base las normas del American Petroleum Institute API RP.

El trabajo resume los resultados de los estudios de minerales de distintos puntos del país. Se aplicaron procesos según las características de la materia prima. Estos permiten corregir o mejorar sus propiedades naturales con vistas al cumplimiento de las normas específicas. Se aplicaron estándares para la caracterización y certificación de estos productos.

Los resultados muestran conclusiones interesantes cuando se vinculan las características mineralógicas, los procesos aplicados y la respuesta a los ensayos normalizados.

Los procesos no involucran el uso de reactivos y la producción de efluentes que puedan tener un efecto negativo sobre el medio ambiente.

Palabras clave: arenas silíceas; procesamiento; mineralogía; normas de calidad.

ABSTRACT

The first fracture conducted by YPF Company in Argentina was in 1959. Since then, technologies and designs criteria have evolved strongly, and now, with the beginning of the exploitation of shale gas and shale oil reservoirs changes are even higher. These changes also alter the vision of support agents, necessary for this type of reservoirs. Indeed, with the start of mass production of tight gas deposits and then that of the shale, the number of fractures operations increased strongly, first in the United States and then in the rest of the countries. That forced to diversify the sources of production of support agent (sands and synthetic). The quality of these products is specified in base the standards of the American Petroleum Institute API RP.

The work summarizes the results of studies of sands from different deposit of the country. Processing schema is applied according to raw material characteristics. These enable correct or improve its natural properties with a view to compliance with specific standards. Results show interesting conclusions when linking mineralogical characteristics, the applied processes and the response to standardized tests. Deposits and mixtures of sand of different nature, which are adapted to this application so demanding, could be identified. Processes do not

involve the use of reagents and the production of effluent that can have a negative effect on the environment.

Key words: silica sand; processing; mineralogy; quality standards.

INTRODUCCIÓN

El fracturamiento hidráulico

Los hidrocarburos son la principal fuente de energía para las actividades del hombre. El crecimiento de la demanda de energía y en particular de los combustibles, obliga a desarrollar el potencial energético de Argentina e intentar el autoabastecimiento

Los hidrocarburos permiten, además de la energía y del transporte, producir fertilizantes, herbicidas, pinturas, solventes, detergentes, adhesivos, plásticos, cauchos sintéticos, fibras sintéticas para las telas, cosméticos, medicinas, entre otros.

En las perforaciones para exploración y explotación de hidrocarburos se utilizan diferentes insumos minerales, hoy y por falta de producción, estos insumos se importan con un alto costo para el país. Se cuenta con los recursos minerales y la tecnología para una producción local; falta el esfuerzo tecnológico y las inversiones para alcanzar el autoabastecimiento de estos minerales y para exportarlos.

Entre estos insumos se destacan las arenas de fracturación, la bentonita y la baritina. Hay normas muy estrictas que fijan las propiedades que deben reunir estos minerales. Para alcanzar estos estándares, es necesario seleccionar materias primas con condiciones especiales y aplicar tecnología para transformarlos en los insumos requeridos.

En la Argentina la primera fractura fue realizada por YPF en 1959. Desde entonces, la tecnología ha evolucionado fuertemente, y ahora, con el comienzo de la explotación de los reservorios de shale gas y shale oil los cambios son aún mayores. Estos cambios modifican también la visión de los agentes de sostén necesarios para este tipo de reservorios. Se están incrementando fuertemente las operaciones de fracturas en los países productores. Eso obligó a una mayor producción de los agentes de sostén (arenas y sintéticos). Para el control de calidad se estableció como base las normas del American Petroleum Institute API RP 19 B (ISO 13503-2) y API RP 19 C (ISO 13503-5) [1].

Fracturamiento de los estratos

La inyección de fluidos a un determinado estrato se hace para abrir canales de salida de mayor amplitud y penetración alrededor de la periferia y más allá del pozo. Esto resuelve la baja permeabilidad natural que imposibilita el flujo hacia el pozo [2].

El fluido inyectado a alta presión penetra en el estrato como una cuña que abre canales de comunicación. Al fluido se le agrega un material sólido y competente, generalmente arena. Esta arena debe cumplir con especificaciones con respecto a tamaño de granos, circularidad, distribución del agregado, resistencia, densidad y calidad [3].

Al inyectarse la mezcla al estrato, la arena se deposita en los canales como una cuña estable, porosa y permeable, que mantiene los canales de flujo abiertos.

Procesamiento de las arenas

El objetivo del procesamiento de arenas y de areniscas es liberar a las partículas individuales de sílice y remover a los contaminantes, tales como materia orgánica, arcillas, óxidos, etc.

Las plantas de procesamiento están diseñadas en función de la ocurrencia y de las características mineralógicas. Cuando se trata de material consolidado, tales como las areniscas en donde los granos están unidos por cementos calcáreos, ferruginosos y arcillas, esta roca debe ser triturada con equipos convencionales para reducir su tamaño. Luego, viene una etapa en húmedo en donde se lava la arena, se disgrega, se limpia su superficie, se depura y se eliminan las fracciones excesivamente gruesas y las finas [4].

Los equipos principales comprenden atricionadores, zarandas, hidroclasificadores, hidrociclones, concentrador a espiral, zarandas circulares, hornos, espesadores, etc.

Algunas plantas de beneficio especializado pueden agregar un proceso ulterior, aplicando a las partículas una capa de resina. El alto valor de las arenas de fracturación ha despertado un gran interés por localizar recursos que se adapten a este uso. Se están estudiando y poniendo en marcha canteras y plantas de procesamiento.

El conjunto de los granos debe soportar altas presiones con una mínima rotura, menor al 10% en peso. Los depósitos más viejos, en términos geológicos, son los que mejores se adaptan para esta aplicación. Se usan distintas fracciones granulométricas, tales como la 20/30, 30/50, 50/70, 70/140 # ASTM, etc.

METODOLOGÍA

Con respecto a las muestras estudiadas para este trabajo; se realizó un control de las arenas y se apartó por cuarteos porciones para estudios petrográficos y para los ensayos de laboratorio. Cuando las muestras correspondían a areniscas consolidadas, se aplicó una secuencia de operaciones de trituración en etapas.

Tanto a las arenas sueltas como a las consolidadas, luego de la trituración, se le aplicaron diferentes procesos de depuración para mejorar la pureza y sus propiedades. El primer proceso fue el de atrición, el objetivo fue alcanzar un alto grado de limpieza superficial de granos. Luego de estos procesos, la muestra se trató por hidrociclonado e hidroclasificación para eliminar a los individuos gruesos y al material fino, inferior 140 mallas.

La operación siguiente consistió en una separación magnética de alta intensidad con el fin de extraer a las partículas de óxidos de varios metales y granos de cuarzo con inclusiones o incrustaciones de materiales para o ferromagnéticos.

Finalmente, al material procesado se le hicieron una serie de determinaciones con los procedimientos que indica la norma ISO específica y estudios complementarios, tales como los mineralógicos. Estas determinaciones, que son muy delicadas, brindaron información para determinar las posibilidades de uso de las arenas y como vincular su composición mineralógica con sus propiedades físicas. Resultados de estas observaciones se exponen más adelante. En la Figura 1, se indica una secuencia típica de estas operaciones. Las fotografías 1, 2 y 3 corresponden a los equipos empleados en estos ensayos.



Fotografía 1: Equipo atricionador.



Fotografía 2: Hidroclasificador.



Fotografía 3: Separador magnético.

RESULTADOS

Para evaluar el efecto de algunas de las múltiples variables del proceso, se tomaron como

referencia dos muestras de cabeza. La primera, denominada 1, se caracteriza por la presencia aglomerados por un cemento carbonático. En la fotografía 4 tomada en un microscopio con analizador de imágenes, se puede observar el aspecto de la muestra.

La otra muestra, identificada como 2, es una arena formada por elementos sueltos con la presencia de algunos clastos gruesos que fueron eliminados en los procesos de depuración.

En ambos casos, se practicaron perforaciones y se tomaron muestras a cada metro, las que se procesaron y estudiaron en forma separada.



Fotografía 4: Aspecto al microscopio de la muestra 1, cementada por carbonatos.



Fotografía 5: Aspecto de la muestra 2, formada por arena suelta.

Procesamiento de las muestras

Cada uno de los tramos de las dos muestras se trató con la secuencia de operaciones que se indica más arriba. Se analizó experimentalmente el efecto del tiempo de atrición. En un caso se usó un tiempo de 15 minutos y luego, se repitieron todos los pasos pero con un tiempo de 30 minutos. El resto de las variables y etapas del proceso se mantuvieron constantes.

Las muestras de arena procesadas fueron analizadas según la norma API específica. En las tablas se comparan los datos más destacados con los dos tiempos de atrición, la solubilidad en ácidos y la resistencia a la compresión.

Tabla 1: Porcentaje de elementos solubles en ácido según la norma API 19C. Valores expresados en porcentaje. **Muestra 1**

Muestra 1 Tramos m	Atrición de 15' %	Atrición de 30' %	Mejora en %
1	10	7	30
2	9	7	24
3	8	6	25
4	9	6	33
5	8	7	12
6	8	6	25
7	8	6	25
		Promedio	25

Las microfotografías 6 y 7 corresponden a uno de los tramos de las dos muestras procesadas.

Tabla 2: Porcentaje de elementos solubles en ácido según la norma API 19C. Valores expresados en porcentaje. **Muestra 2**

Muestra 2 Tramos m	Atrición de 15´ %	Atrición de 30´ %	Mejora en %
1	4	2	50
2	5	3	40
3	4	2	50
4	4	2	50
5	3	2	33
6	4	2	50
7	3	2	33
Promedio			44

Tabla 3: Ensayos de compresión según norma de los tramos de la **Muestra 1**. Presión de 400 kg/cm².

Muestra	Atrición de 20 minutos	Atrición de 30 minutos	Diferencia %
1	9	8	11
2	11	7	36
3	8	7	12
4	8	6	25
5	10	8	20
6	12	10	17
7	10	9	10
Promedio			19

Tabla 4: Ensayos de compresión según norma de los tramos de la **Muestra 2**. Presión de 400 kg/cm².

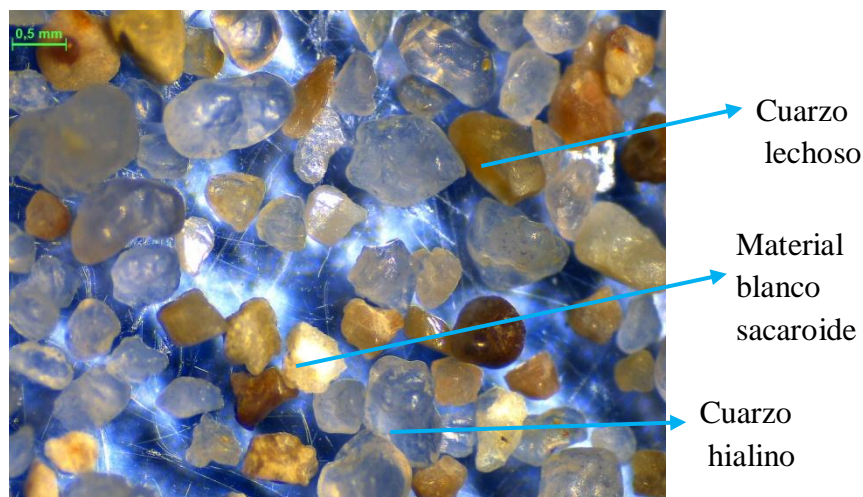
Muestra	Atrición de 20 minutos	Atrición de 30 minutos	Diferencia %
1	8	7	12
2	8	7	12
3	7	7	0
4	8	6	25
5	9	7	22
6	8	7	25
7	7	6	14
Promedio			16

Las tablas 1 y 2 muestran un cambio importante en el contenido de elementos solubles con mejoras del 25 y del 44%, para las muestras 1 y 2. Con respecto a la resistencia a la compresión, ambas muestras presentan modificaciones favorables que en promedio son del 19 y del 16%.

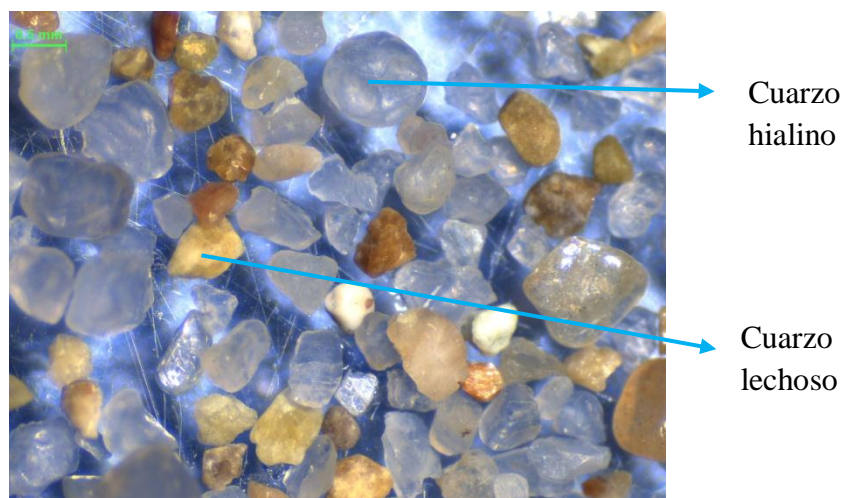
CONCLUSIONES

- Se observa una diferencia importante en los dos parámetros en relación con las características petrográficas y mineralógicas. La muestra de granos sueltos se adapta mejor como agente de fracturación, sobre todo en cuanto al contenido de minerales solubles.

- El tiempo de atrición es una variable muy significativa. Un tratamiento de 30 minutos da como resultado una mejora significativa en los productos finales.
- Los procesos de depuración son efectivos para corregir las propiedades naturales de las arenas y producir agentes de sostén.
- En este caso, las observaciones mineralógicas son una herramienta útil para seleccionar procesos y entender la respuesta al tratamiento de los recursos minerales.



Fotografía 6: Muestra 1 procesada. Clase -20 +50 #



Fotografía 7: Muestra 2 procesada. Clase -20 +50 #

BIBLIOGRAFÍA

1. American Society for Testing and Materials C-778-87. Annual Book Standards, Sec. 4.
2. M. David López, J. Claudio Eberhardt “Sustitución de arena normalizada de Ottawa por una arena estandarizada nacional” - Construcción y Tecnología. Julio 1989.
3. T. Figueras “Ensayos experimentales comparativos de resistencia a la compresión, usando arena normalizada de Ottawa y arena Temblador”. 11 Jornadas Técnicas, Asociación Venezolana de Productores de Cemento. Marzo 1987.
4. K. Von Rendecken W. Dusseldorf Manns “Standard sand conforming to DIN 1164 part. 7” – Zement Kalk Gips. Junio 1989.

**ESTUDIO DE RECUPERACIÓN Y MODELO CINÉTICO DE FLOTACIÓN EN UN MINERAL DE COBRE PARA OBTENER UN PRODUCTO COMERCIALIZABLE.
RECOVERY STUDY AND KINETIC FLOTATION MODELLING IN A COPPER ORE TO GET A SALEABLE PRODUCT.**

Ulla, María Inés¹; Torres, Fernando¹

¹Instituto de Investigaciones Mineras. Facultad de Tecnología y Cs. Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca. Maximio Victoria N° 55. San Fernando del Valle de Catamarca, CP 4700. minesulla@gmail.com; ftorres.ft241@gmail.com

RESUMEN

El mercado internacional de concentrados de cobre requiere cumplir con especificaciones de ley mínima de concentrado del metal a comercializar y un máximo de leyes de otros metales que son penalizados. Con esta premisa se evaluó un mineral de sulfuros cobre con contenidos de oro, para diseñar un modelo de concentración que satisfaga las condiciones del mercado y posibilite optimizar la recuperación global de cobre mediante la aplicación de la flotación por espumas. Las leyes promedio del mineral de alimentación fueron: 0,17% de Cu; 0,63 g/t de Au y 53,5 g/t de Mo. Se han ejecutado ensayos estándar de flotación rougher variando el tiempo, obteniéndose el tiempo óptimo de flotación, para luego aplicar diferentes modelos de cinética de flotación de primer orden (García –Zuñiga; Klimpel; Kelsall modificado y Gamma) con MATLAB se obtuvieron los valores de las constantes y parámetros cinéticos de flotación. Con un blend de los compósitos pertenecientes a los dominios geológicos predominantes en el yacimiento, se realizaron pruebas de ciclo abierto hasta la etapa de la segunda limpieza (cleaner) y con estos datos se simuló una prueba de ciclo cerrado (locked-cycle test) con el método de Agar y Kipkie. A partir de los datos de muestreo (controles) de planta históricos de las campañas anteriores se encontró una relación entre la recuperación y el porcentaje de cobre soluble en la alimentación.

Palabras Clave: flotación por espuma, concentrado de cobre, cinética de flotación, recuperación, modelamiento, simulación.

ABSTRACT

The international market for copper concentrates requires a minimum grade of copper content and maximum contents for undesired metals which are penalized. With this premise a sulphide copper ore with gold content was assessed, in order to develop a concentration model that satisfies the market requirements and optimizes de global recovery of copper in the froth flotation process. Average feed grade were 0,17% Cu; 0,63 g/t Au and 53,5 g/t Mo. Rougher kinetics flotation tests were carried, obtaining the optimal flotation time and applying different first order flotation models (García –Zuñiga; Klimpel; Kelsall; modified Kelsall and Gamma) using MATLAB and finding the kinetic parameters and constants for each model. With a blend made of the composites belonging to the main geological domains of the deposit, open-cycle tests were executed until the second stage of cleaning, and with these data a Locked-Cycle Test was simulated with the split factors method by Agar and Kipkie. From historical data obtained from the control sampling in plant in previous campaigns, a relationship between recovery and soluble copper in feed material was found.

Keywords: froth flotation, copper concentrate, flotation kinetics, recovery, modelling, simulation.

INTRODUCCIÓN

La flotación es sin duda la técnica de procesamiento más importante y versátil, y sus usos y aplicaciones se expanden continuamente para tratar mayores tonelajes y cubrir nuevas áreas. Patentada originalmente en 1906, la flotación ha permitido el minado de menas complejas y de baja ley que de otra manera hubiesen sido consideradas como estéril [1]. Con el pasar de los años, las leyes tratadas en las plantas industriales son cada vez más bajas, por lo que es correcto afirmar que “las colas de ayer son las menas de hoy”[2]. Sin embargo, una problemática surge, en el caso de los sulfuros de cobre, cuando la ley es muy baja, ya que se dificulta la obtención de una ley de concentrado apta para su comercialización. Por ello es necesario realizar ensayos de recuperación y cinética en laboratorio que permitan predecir el comportamiento del mineral en el proceso de flotación.

La cinética de la flotación es el estudio de la variación de la cantidad espuma que rebalsa en el tiempo, y consiste en la identificación cuantitativa de todas las variables que controlan la velocidad. Cuando estas variables se mantienen constantes, la relación algebraica entre la proporción de mineral flotado y el tiempo, es una ecuación de velocidad. En esta ecuación se encuentran los valores constantes de todas las variables determinantes de velocidad, implícitos en una o más constantes de velocidad que deben ser evaluadas a partir de datos experimentales [3]. Esto permite conocer cuál es el tiempo óptimo de flotación de un mineral y obtener datos a partir de los cuales es posible aplicar los modelos cinéticos que mejor describan su comportamiento. Varios autores coinciden que la cinética del proceso de flotación es de primer orden[4][5][6][7][8][9].

Para conocer las leyes de concentrado final obtenibles de una muestra, deben realizarse ensayos semi-batch de laboratorio hasta las etapas de limpieza consideradas para el proceso (prueba de ciclo “abierto”). Con estos datos, es posible simular un circuito cerrado con recirculación utilizando el método de Split Factor, propuesto por Agar y Kipkie en 1978.[10].

PARTE EXPERIMENTAL

Origen de las muestras

Se estudiaron un total de seis muestras, cada una proveniente de diferentes dominios geológicos existentes en un pórfido aurocuprífero. La mineralización consiste principalmente en calcopirita (CuFeS_2) en stockworks en paragénesis con cuarzo, magnetita, yeso, anhidrita, pirita; emplazadas en roca diorítica con alteración potásica.

Pruebas de cinética de flotación Rougher y tiempo óptimo de flotación

Los ensayos de cinética de flotación rougher se realizaron según las variables especificadas en la Tabla 1. De cada ensayo se obtuvo un total de seis muestras de concentrado (correspondientes a los diferentes intervalos de tiempo) y una muestra de relave, los cuales fueron secados, pesados y analizados químicamente. Con estos datos se realizó el balance de masas correspondiente, calculando la recuperación en base a la cabeza recalculada y obteniendo las curvas cinéticas para cada compósito. El tiempo óptimo de flotación se calculó siguiendo el criterio de Agar.

Tabla 1. Variables para ensayos de cinética de flotación Rougher

Variable	Valor
pH	10.5
Granulometría	p80=150µm
Volumen celda	4900 ml
% sólidos en peso	32%
Tiempo de flotación	12 min (muestreo a 30s, 1 min, 2 min, 4 min, 8 min, 12 min.)
Tiempo de acondicionamiento	3 min
Colector	Ditiofosfato-monotiofosfato- tionocarbamato 14 g/t en molienda 3 g/t al 1.5 min de flotación.
Espumante	Mezcla de polipropilengicol y alcoholes alifáticos 5 g/t en acondicionamiento. Espumante alcohólico 3 g/t en acondicionamiento.
Modificador de pH	Lechada de cal al 15%.
Agitación	1200 RPM
Paletado	1 cada segundo.

Aplicación de modelos cinéticos de primer orden

Utilizando los datos experimentales obtenidos, se aplicaron los siguientes modelos cinéticos de primer orden: García Zúñiga, Klimpel, Kelsall, Kelsall modificado y Gamma utilizando un programa basado en MATLAB [11].

Prueba de ciclo abierto

Para estudiar la ley de concentrado obtenible en una muestra, se realizó un blend de los compósitos correspondientes a los dominios geológicos predominantes en el yacimiento, y se realizaron pruebas semi-batch, siguiendo el diagrama de flujo de la Figura 1a.

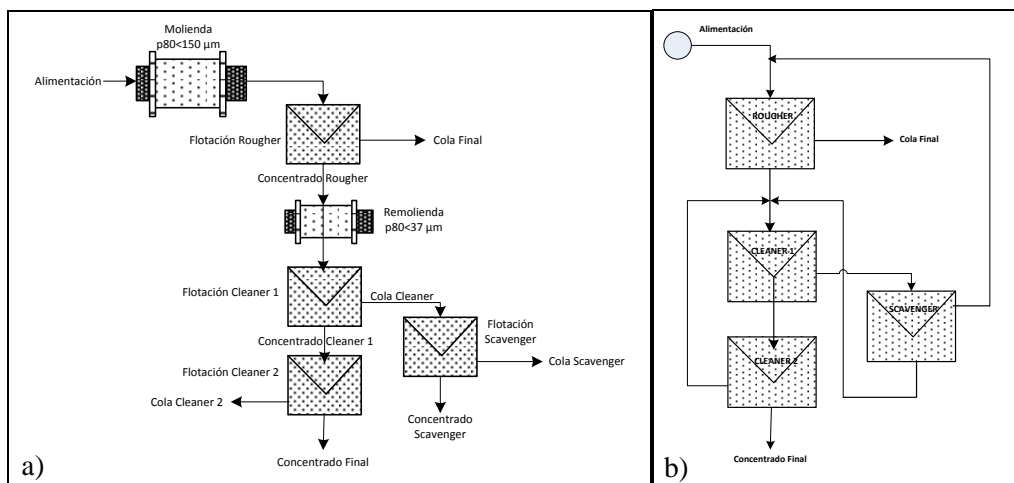


Figura 1. Diagramas de flujo: a) prueba de ciclo abierto b) simulación de prueba de ciclo cerrado.

Simulación de prueba de ciclo cerrado con método de los splitfactor.

Con los resultados de la prueba de ciclo abierto, se simuló un test de ciclo cerrado (Locked-Cycle Test) con el método de Agar y Kipkie, considerando un diagrama de flujo como el de la Figura 1b.

Relación entre la recuperación y porcentaje de cobre soluble en la alimentación

A partir de los datos provenientes de controles rutinarios en la planta de procesamiento, por un periodo de 78 días de alimentación, se realizó un análisis estadístico con regresión logarítmica que permitió encontrar una relación entre la recuperación y el porcentaje de cobre soluble en la alimentación. Los controles consistieron en la toma de ocho muestras diarias en la alimentación, concentrado final y relave.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos químicos

En la Tabla 2 se describen los contenidos de cobre y oro de las muestras estudiadas. El contenido de cobre promedio fue de 0,17% y de oro 0,44 g/t.

Tabla 2. Resultados de análisis químicos

Muestra	Cu (%)	Cu soluble H ₂ SO ₄ (%)	Au (g/t)
Compósito 1	0,15	<0,01	0,40
Compósito 2	0,16	<0,01	0,56
Compósito 3	0,15	<0,01	0,54
Compósito 4	0,19	<0,01	0,30
Compósito 5	0,13	<0,01	0,35
Compósito 6	0,22	<0,01	0,46

Pruebas de cinética de flotación Rougher y tiempo óptimo de flotación

La recuperación promedio de cobre en las pruebas de cinética Rougher fue de 82,04%. Los compósitos con mayor recuperación de cobre fueron los 4 y 5 con 88,65% y 86,98% respectivamente. En la Figura 2a, se expone la recuperación acumulada de cobre (%) vs. el tiempo de flotación (min) para cada compósito; donde podemos observar que aquellos con mayor ley de cabeza tuvieron recuperaciones considerablemente altas (4 y 6). El compósito 5, con una ley de cabeza baja (0,13%), también tuvo una alta recuperación debido a una ley de cola considerablemente baja (0,02% Cu).

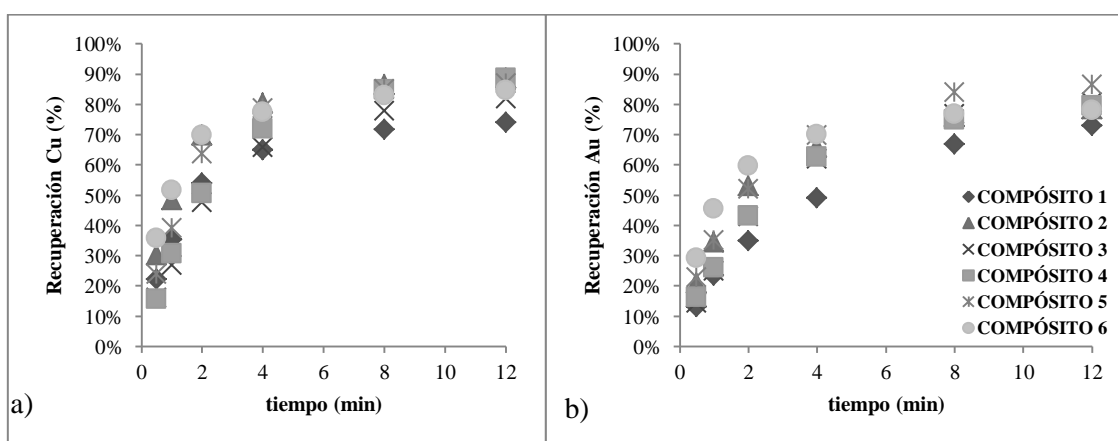


Figura 2. Curvas experimentales de cinéticas de flotación: a) cobre, b) oro.

La recuperación promedio de oro fue de 79,35%. Los compósitos con mayor recuperación de oro fueron el 5 y 3 con 86,43% y 80,58% respectivamente. La menor recuperación fue para el compósito 1 con 72,91%. Los datos cinéticos experimentales de oro se muestran en la Figura 2b.

Aplicación de modelos cinéticos de primer orden

Con los datos experimentales se aplicaron diferentes modelos cinéticos, comprobando que el ajuste es mejor a medida que el modelo cuenta con más parámetros. A partir de la observación de las curvas obtenidas (Figura 3) se observa que la cinética de flotación de los compósitos estudiados es de primer orden.

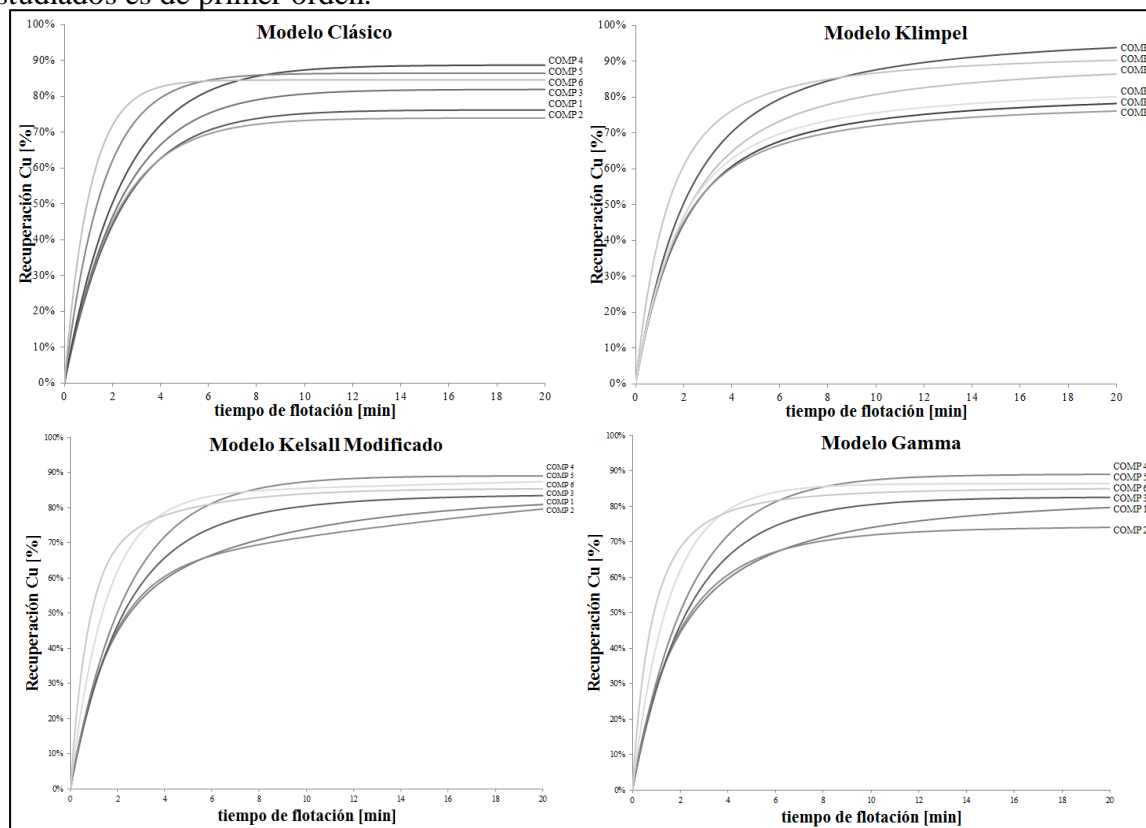


Figura 3. Modelos cinéticos de primer orden con software MATLAB

Prueba de ciclo y simulación de prueba de ciclo cerrado con método Split factor

La aplicación del método de simulación dio como resultado una recuperación de 77,1% con una ley de concentrado final de 25,17%. Los datos de entrada (resultados de la prueba de ciclo) se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de prueba de ciclo y datos de entrada para la simulación

Producto		Cu (%)
Alimentación	f	0,15
Concentrado Rougher	cR	1,59
Cola Rougher	tR	0,03
Concentrado Cleaner 1	$cC1$	4,00
Cola Cleaner 1	$tC1$	0,85
Concentrado Scavenger	cSc	3,10
Cola Scavenger	tSc	0,18
Concentrado Cleaner 2	$cC2$	9,80
Cola Cleaner 2	$tC2$	3,00

Relación entre la recuperación y porcentaje de cobre soluble en la alimentación

Se encontró una relación entre la recuperación y el porcentaje de cobre soluble en la alimentación, tal como se muestra en la Figura 4.

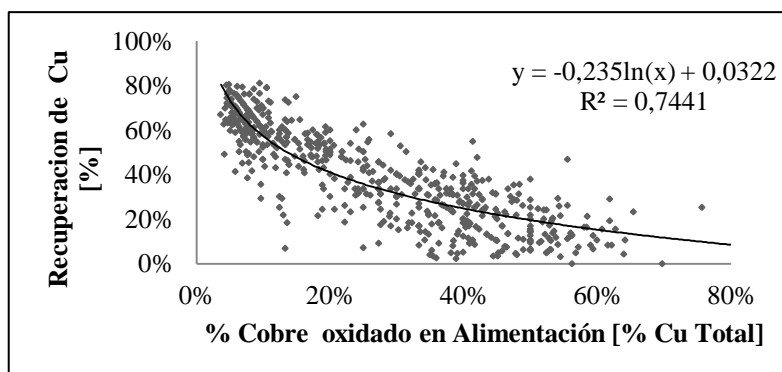


Figura 4. Relación entre la recuperación y el porcentaje de cobre soluble en la alimentación en planta.

CONCLUSIONES

Los resultados de laboratorio, junto con la evaluación de la respuesta en planta, indican que: En caso de mineral fresco (es decir, con menos del 5% de cobre soluble en la alimentación) no existen inconvenientes para la obtención del producto comercializable (concentrado de Cu > 25%) con una recuperación de alrededor del 77%. En caso de contar con una mayor proporción de Cu no flotable en la alimentación (entre 5% y 30%) es posible obtener la ley de concentrado final comercializable (25% Cu) en detrimento de la recuperación que deberá evaluarse con la ecuación encontrada según el porcentaje de cobre soluble en la alimentación). Finalmente con porcentajes de cobre soluble en la alimentación mayor a 30%, la estadística indica que no es posible obtener la ley de concentrado deseada, con recuperaciones muy bajas (del orden del 25-30%).

REFERENCIAS

1. B. A. Wills y T. J. Napier-Munn, *Will's Mineral Processing Technology*. Queensland, Australia: Elsevier Science and Technology Books, 2006, pp. 267-352.
2. C. Ek, «Beneficiation of auriferous gravity tailings,» de 1991 SME Annual Meeting, Denver, Colorado, 1991.
3. N. Arbiter y C. C. Harris, «Flotation Kinetics,» de *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*, AIME, 1962, p. 32.
4. H. García Zúniga, «La recuperación por flotación es una función exponencial del tiempo,» *Boletín Sociedad Nacional de Minería* N° 418, pp. 83-86, 1935.
5. R. R. Klimpel, «Selection of chemical reagents for flotation,» de *Mineral Processing Plant Design 2nd Edition*, Littleton, CO, SME, 1980, pp. 907-934.
6. D. F. Kelsall, «Application of probability assessment of flotation systems,» de *Transactions*, 85, 1961.
7. B. K. Loveday, «Analysis of froth flotation kinetics,» de *Transactions*, 74, 1966.
8. T. Imaizumi y T. Inoue, «Kinetic consideration of froth flotation,» de 6th International Mineral Processing Congress, Cannes, 1965.
9. T. Imaizumi y T. Inoue, «Some aspects of flotation kinetics,» de 8th International Mineral Processing Congress, Leningrad, 1968.
10. G. E. Agar y W. B. Kipkie, «Predicting Locked Cycle Flotation Test Results from Batch Data,» *J. Roy Gordon Research Laboratory*, Missisauga, Ontario, 1978.
11. I. Brezani, «MATLAB Central,» 29 Agosto 2010. [En línea].

CORRELACIÓN ENTRE LAS ZONAS DE ALTERACIÓN Y LA GEOQUÍMICA DE UN SISTEMA DE PÓRFIDO CUPRÍFERO: DEPÓSITO DE TACA TACA, PROVINCIA DE SALTA.
INTERRELATION BETWEEN ALTERATION ZONES AND GEOCHEMISTRY OF A PORPHYRY COPPER SYSTEM: TACA TACA DEPOSIT, SALTA PROVINCE.

Valente, G.^{1,2*}, Fernández Robbio L.², Fraile, M.¹, Godoy, M.¹, González, J.^{1,4}, Almandoz, G.³

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNCuyo, Padre Jorge Contreras 1300. Parque General San Martín, Mendoza, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, UNCuyo, Centro Universitario, CP M5502JMA, Mza, Argentina.

³Corriente Argentina, Los Abedules 297, Tres Cerritos, Salta, Argentina.

⁴Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, UNSL, Chacabuco y Pedernera, San Luis, Argentina.

* e-mail de autor de correspondencia: gvalente@fing.uncu.edu.ar

RESUMEN

El proyecto Taca Taca es un sistema de pórfido cuprífero localizado en el departamento Los Andes de la Provincia de Salta, Argentina. Para el estudio del sistema, se seleccionaron muestras desde los testigos de perforación que fueron acondicionadas y analizadas utilizando diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica. Los resultados obtenidos muestran que los minerales de alteración producidos por los fluidos hidrotermales se correlacionan de forma óptima a un sistema típico de cobre porfídico. La alteración en Taca Taca puede ser descripta por un primer pulso de alteración potásica definida por abundante biotita secundaria, venillas de cuarzo y feldespatos potásicos. Posteriormente, se reconocen dos eventos de alteración fílica que consisten de abundante sericita, cuarzo y pirita ± sulfuros de cobre, las cuales sobre imponen las fases de alteración tempranas en una superficie de 3,5x 2 km. Estos eventos de alteración fílicos son divididos en una fase temprana compuesta por sericita verde-cuarzo asociada con mineralización de baja sulfuración calcopirita-bornita. Posteriormente, una fase fílica con abundante sericita blanca-cuarzo relacionada a mineralización de alta sulfuración de pirita-bornita. Finalmente, alteración argílica supérgenea fue desarrollada en la zona lixiviada del sistema sobre la tabla de agua subterránea. Esta alteración está caracterizada por caolinita supérgenea-arcillas y calcedonia-alunita verde rellenando fallas y estructuras. El desarrollo de un manto de calcosina-covelina secundaria, el cual está directamente relacionado al desarrollo de la zona lixiviada y la alteración argílica supérgenea.

Palabras Clave: Taca Taca. Pórfidos. Minerales de alteración. Caracterización fisicoquímica.

ABSTRACT

Taca Taca project is a copper porphyry system, which is located in the Los Andes department in Salta province, Argentina. For the study of the system, samples were selected from drill core that were conditioned and analyzed using different physicochemical characterization techniques. The results show that the alteration minerals produced by hydrothermal fluids correlate perfectly to a typical porphyry copper system. Alteration in Taca Taca can be described by a first pulse of potassic alteration defined by pervasive secondary biotite, quartz

and potassium feldspar. Subsequently, two phyllic alteration events are recognized; they consist of abundant sericite, quartz and pyrite \pm copper sulphides which overprint much of the earlier alteration phases over the 3.5 x 2 km surface exposure of the system. This phyllic alteration events are divided into an early phase composed by green-quartz phase sericite, associated with a low sulphidation chalcopyrite-bornite mineralization and and secondly, pervasive white sericite linked to high sulphidation pyrite-bornite mineralization. Finally, supergene argillic alteration was developed in the leached capping over the table water. It is characterized by supergene kaolinite-clays and green alunite-chalcedony infilling faults and structures. Development of the supergene chalcocite blanket is related to the development of the leached cap and supergene argillic alteration.

Keywords: Taca-Taca. Porphyry. Alteration Mineral. Physical-Chemistry Characterization.

INTRODUCCIÓN

El proyecto Taca Taca se localiza en el Oeste de la Provincia de Salta en el departamento de Los Andes a 3560 msnm. El sistema hidrotermal que cubre un área de alrededor de 7 Km² muestra patrones de alteración típicos de un sistema de cobre porfídico. En un pórfido cuprífero se reconocen diversos tipos de alteración hidrotermal, como consecuencia de eventos sucesivos en el tiempo asociados, por lo general, al descenso progresivo de la temperatura y a las condiciones de la roca hospedante. Bajo estas condiciones existe un predominio de alteración hidrotermal del tipo potásico, caracterizado por un metasomatismo que depende tanto del tipo de roca huésped y su permeabilidad como de las características de los fluidos hidrotermales. En rangos de temperatura superiores a los 500 °C, los procesos de alteración hidrotermal están asociados fundamentalmente a procesos de difusión en condiciones de baja permeabilidad predominando una alteración potásica. Con la disminución de la temperatura se produce un cambio en el comportamiento reológico de la roca aumentando su fragilidad y en consecuencia la permeabilidad, dando lugar a alteraciones hidrolíticas tal el caso de la alteración sericítica, agregado de grano fino de micas blancas del tipo moscovita-paragonita u otros minerales con una estructura similar a estos, como son los del grupo de la illita, además de cuarzo y pirita. Si bien esta alteración se produce a temperaturas inferiores a 300 °C, si están dadas las condiciones puede ocurrir incluso por encima de los 400°C (Corbett y Leach, 1998), y los fluidos hidrotermales pueden contener cobre en solución que dependiendo de la presión y el pH, consigue precipitar como calcopirita y bornita (Hunt, 1991). La alteración hidrolítica de alta temperatura puede contener además, cuarzo, feldespatos, andalucita, rutilo, biotita, clorita o flogopita, epidota, calcopirita, bornita. La mineralización en un pórfido cuprífero asociada a los fluidos hidrotermales se haya predominantemente relacionada a la alteración potásica, sericítica, clorita-sericita y argilica avanzada. La alteración fílica de alta temperatura se la conoce con el nombre cuarzo-sericita gris verde, la cual se diferencia de la alteración fílica de la etapa hidrotermal tardía porque presenta importante mineralización cuprífera hipógena y en consecuencia altas concentraciones de cobre (Sillitoe, 2010). La alteración sericítica ha sido clasificada a partir de sus asociaciones mineralógicas, paragénesis y sus características de color en dos tipos: sericita gris a gris verdosa y otra blanca, asociadas a dos tipos de mineralización de cobre diferentes. El estudio de los minerales de grano fino de estos tipos de alteraciones ayuda a identificar y distinguir los diferentes minerales con la posición de la zona de mayor mineralización y su relación con las características físico-químicas del fluido hidrotermal que los produjo. El presente estudio pretende relacionar la interpretación geológica realizada en la zona e incorporar los resultados obtenidos a partir de la aplicación de técnicas de caracterización fisicoquímica en base a criterios mineralógicos, a su

comportamiento geoquímico y a las condiciones termodinámicas de los fluidos que las transportan.

EXPERIMENTAL

La etapa experimental comenzó con un muestreo en la zona del pórfido. Las muestras geoquímicas fueron obtenidas a partir de una mitad de cada testigo de perforación tipo diamantina, reservando la otra parte de los mismos como muestras de referencia. Este sistema de muestreo permitió tener una representación tridimensional sobre los tipos de alteración, sus asociaciones y la relación con el contenido de metales económicos en las diferentes zonas del yacimiento. Posteriormente, mediante un objeto punzante se seleccionó selectivamente los materiales finos con apariencia de filosilicato. El presente trabajo involucró un total de 39 muestras, rotuladas con el número de pozo de perforación y los metros de profundidad de donde fueron tomadas (figura 1). Fueron descritas macroscópicamente definiendo la litología, alteración y mineralización de cada una de ellas. Para determinar el contenido en elementos económicos se analizó oro por ensayos al fuego (Fire Assay Fusion) seguido de espectroscopía de absorción atómica (AAS) en un equipo marca Varian y se utilizó un espectrómetro de masa con plasma acoplado (ICP AES) marca Agilent Technologies para un paquete de 33 elementos entre los cuales se destacan cobre, molibdeno, hierro y potasio. Muestras seleccionadas fueron caracterizadas, por difracción de rayos X (DRX), en un equipo difractómetro Rigaku D-Max-IIIIC, Cu-K α , filtro de Ni, operado a 40 Kv y 30 mA, por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X (EDXS), con un equipo LEO 1450VP y un espectrómetro dispersivo en energía EDAX Génesis 2000.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mineralización en un pórfido cuprífero asociada a los fluidos hidrotermales se relaciona predominantemente a la alteración potásica, sericítica, clorita-sericita y argílica avanzada. La sericita gris verde es una asociación mineral poco estudiada y usualmente no considerada como una variedad distinta o específica de la sericita, no obstante ello, muestra características propias tales como su color gris verdoso, untuosidad al tacto, tamaño de grano generalmente más grueso dispuesto irregularmente en halos de vetillas, con alto grado de penetración evidenciado en destrucción de la textura original de la roca, por el reemplazo de los minerales originales por el agregado de sericita, cuarzo, abundantes sulfuros de cobre diseminados y algo de feldespato potásico. Estudios realizados en sericitas asociadas a diferentes sistemas geológicos han mostrado que su composición química varía según su origen (Parry et al., 1984). Comparando sericitas coligadas a sistemas de pórfidos cupríferos y sericitas pertenecientes a un campo geotermal se ha podido concluir que una sericita hidrotermal producida en un sistema geotermal se presenta notablemente más heterogénea que una sericita hidrotermal asociada a alteración hipógena en sistemas de tipo pórfido cuprífero. Se describe a la sericita gris o verde como de mayor temperatura, temprana y enriquecida en magnesio y hierro (fengítica); mientras que la sericita blanca estaría relacionada a fluidos minerales más ácidos de menor temperatura (Sillitoe, R. H., 2010) (Hervé, M. et al., 2012). En algunos de los yacimientos estudiados se determinó que en las partes de alteración por fuera de las vetillas, los cristales de feldespato son alterados a sericita blanca mientras que los bordes están rodeados de sericita gris verde en donde se ha podido observar abundante mineralización de cobre. A partir del estudio de cortes delgados, se describen minerales opacos que pueden corresponder a sulfuros de Cu-Fe presentes como asociaciones hidrotermales de clorita-sericita y sericita gris verde provenientes de la alteración argílica avanzada, en tanto que en la alteración sericítica blanca el sulfuro informado es la pirita. Los estudios más específicos de los minerales de alteración tipo filosilicato en sistema de pórfidos

han sido abordados para establecer las condiciones físico-químicas del fluido hidrotermal originario. No obstante, no han sido establecidos los criterios que permitan diferenciar fehacientemente la sericita blanca de la gris verde lo cual indica que el estudio de alteraciones hidrotermales es dinámico y en progreso. En el proyecto Taca Taca, se han identificado distintos tipos de alteración hidrotermal, dentro de las cuales el volumen mayoritario está asociado al desarrollo de alteraciones sericíticas. Los minerales de alteración dominados por un filossilicato fino, químicamente corresponden a una muscovita que puede contener escasa cantidad de illita y es transicional entre la illita y muscovita bien cristalizada (Almandoz, 2012) (Almandoz y Vazquez Calvo, 2013). Esta disquisición se apoya en la interpretaciones previas (Sillitoe, 2010). Este filossilicato se presenta reemplazando parcial o totalmente a otros minerales primarios o de alteración hidrotermal más temprano; como biotita, plagioclasa, feldespato potásico, entre otros. Por medio del mapeo superficial de detalle, figura 1, y de la descripción macroscópica de las muestras es posible establecer las principales fases de alteración presentes en Taca Taca.

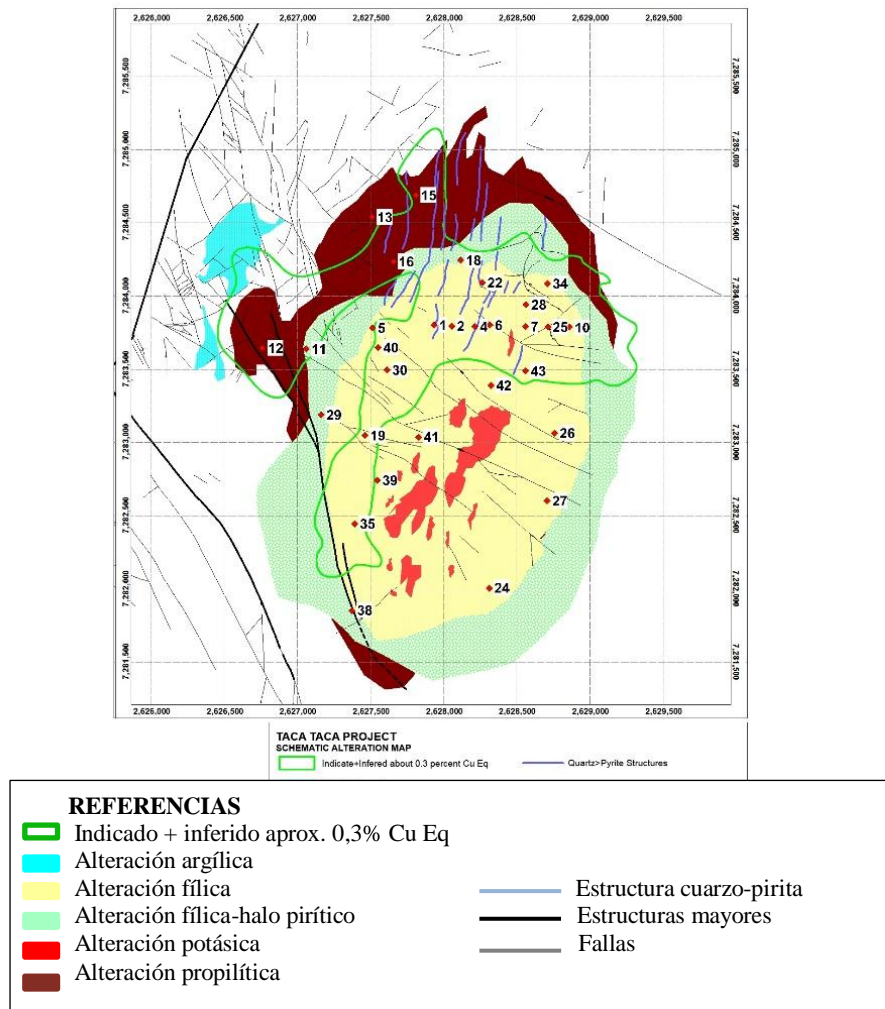


Figura 1. Mapa de alteración geológica y ubicación de los pozos analizados.

En la parte central del proyecto aparece la alteración potásica temprana caracterizada por poseer abundante biotita y en menor medida feldespato potásico. En afloramiento esta alteración está parcial o completamente obliterada por la alteración sericítica y/o los fenómenos de meteorización superficial. En la parte exterior puede observarse la alteración propilítica definida por clorita, sericita, arcillas y epidoto. Consecutivamente, la fase fílica, localizada en la parte interior del proyecto, muy importante porque introduce sulfuros de

cobre al sistema, puede dividirse en dos fases: una alteración temprana, asociada con sericita de color verde o gris, asociada a una sulfuración intermedia que se encuentra reemplazando a los feldespatos y otra posterior caracterizada por sericita blanca relacionada con piritita-bornita propia de un proceso de alta sulfuración, sustituyendo feldespatos, micas y el 5 al 10 % de piritita. Por último, aparece una alteración supergénica en la parte superior de la zona en donde se observa caolinita, limonita y arcillas relacionadas con intrusivos riódacíticos tardíos. Desde el punto de vista microscópico, se evidencian diferencias entre las dos asociaciones minerales sericíticas. La alteración fílica se caracteriza por presentar una asociación de cuarzo, sericita, rutilo, piritita y/o calcopirita, mientras que la sericita gris verde conserva parte de la mineralogía primaria pero con asociaciones mineralógicas enriquecidas en magnesio y hierro, observándose cuarzo, feldespatos, sericita, andalucita, rutilo, biotita, clorita, epidota, calcopirita y bornita, correspondiendo a una alteración transicional. Las muestras fueron analizadas químicamente para determinar el contenido en oro (Fire Assay Fusion seguido AAS), y en otros 33 elementos por ICP AES. Con el objetivo de mostrar los resultados obtenidos se seleccionaron dos muestras representativas del total, una correspondiente a una sericita blanca (TTBJ11-67) y la otra a una gris verde (TTBJ12-77). Elementos tales como cobre, hierro, potasio y molibdeno fueron seleccionados por considerarse de interés en este estudio como un primer indicio acerca de la composición química del sistema y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

N° Muestra	Pozo de perforación	Desde (m)	Hasta(m)	Au (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mo (ppm)
26	TTBJ11-67	505,4	506,3	0,008	501	12000	26400	18
29	TTBJ12-77	548	549	0,178	7210	15400	43000	106

Tabla 1. Análisis químico de Au por AAS y elementos por ICP-AES

Los análisis de XRD se realizaron sobre la totalidad de las muestras. En la figura 2 se exponen los difractogramas obtenidos para dos muestras representativas del conjunto estudiado.

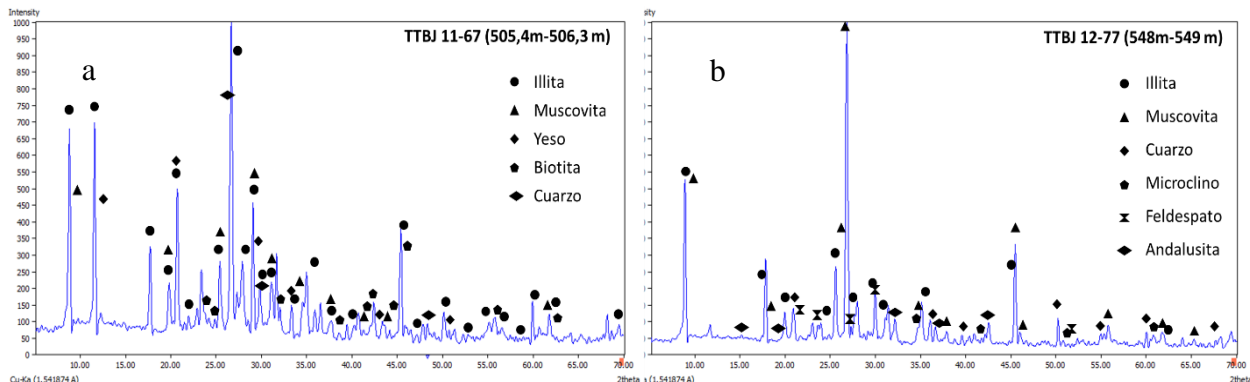
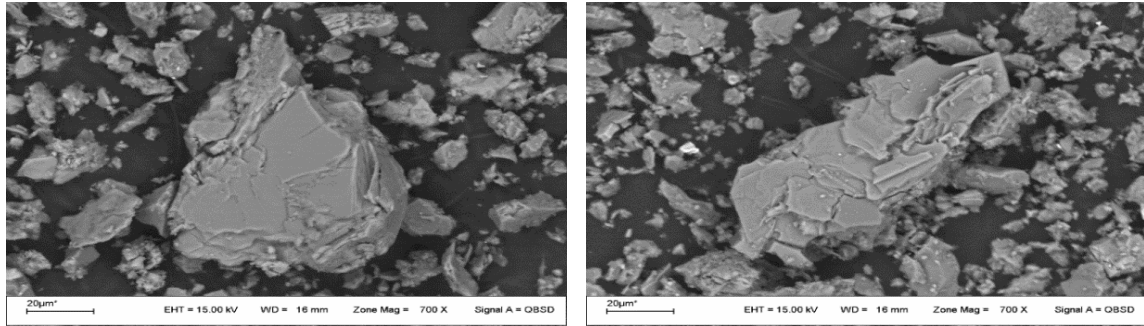


Figura 2. Análisis por DRX correspondientes a muestras de pozos de perforación

El difractograma para la muestra TTBJ 11-67, (figura 2.a.) indica la presencia de cuarzo, sulfato de calcio (anhidrita de origen primario o magmático o yeso de origen tardío), muscovita e illita. En la muestra TTBJ 12-77 (figura 2.b.) es posible observar además, las fases correspondientes a feldespato, microclino y andalusita. Es posible inferir que la principal diferencia entre ambos tipos de alteración se evidencia en la cantidad y tipo de minerales encontrados. La alteración cuarzo sericita gris verde caracterizada por conformar una asociación mineralógica compleja integrada por un número importante de minerales. Por su parte, en la alteración fílica blanca la asociación mineralógica parece ser más simple observándose principalmente, cuarzo y muscovita. Los análisis por SEM corroboraron los resultados de mapeo superficial y la interpretación geológica de los testigos. La figura 3 (a y

b) representa a las microfotografías correspondientes a los pozos TTBJ 11-67 y TTBJ 12-77,



respectivamente. Se interpreta la existencia de illita correspondiendo a una alteración fílica (a) mientras que en el caso de la alteración potásica es posible observar diferentes fases tal como microclino (b). Los análisis por EDXS, Figura 4, correlacionan con los resultados obtenidos.

Figura 3. Micrografías SEM correspondiente a) TTBJ 11-67 y b) TTBJ 12-77

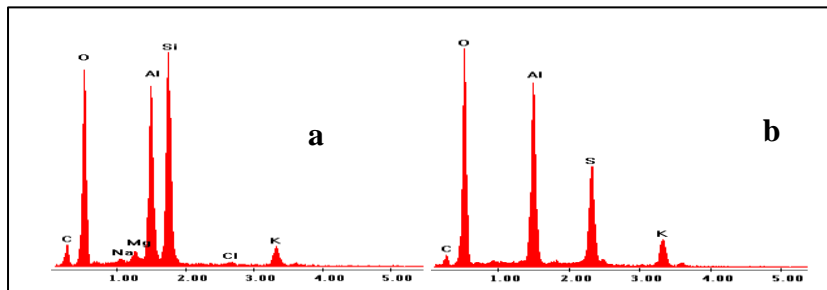


Figura 4. Análisis por EDXS correspondiente a) TTBJ 11-67 y b) TTBJ 12-77

CONCLUSIONES

Los minerales de alteración producidos por los fluidos hidrotermales observados Taca Taca se correlacionan de forma óptima a un sistema típico de cobre porfídico. La alteración fílica puede dividirse en dos fases diferentes. La sericita gris verde formada temporalmente más temprano y a mayor temperatura, conserva parte de la mineralogía primaria con mayor asociación de minerales y la sericita blanca se presenta como una asociación de cuarzo, muscovita e illita propio de procesos hidrotermales que generan fases mineralógicas similares pero correspondientes a eventos diferentes, indicando un progreso dinámico del sistema de alteración. En Taca Taca la alteración potásica localizada en el centro del sistema está rodeada por alteración propilítica, ambas definidas como las primeras fases de alteración hidrotermal. La alteración potásica central fue sobreimpuesta por dos pulsos de alteración fílica. Finalmente, una fase de alteración argílica supérgenea se encuentra localizada en la zona lixiviada del pórfido. Los resultados obtenidos de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas, confirman la exhaustiva descripción del proyecto Taca Taca realizada desde el enfoque geológico.

REFERENCIAS

1. Corbett y Leach. (1998). Southwest Pacific Rim gold copper systems: Structure, alteration and mineralization. Society of Economic Geologists, 273.
2. Hunt, J. (1991). Porphyry copper deposits. Economic Geology, Monograph 8: 192-206.
3. Parry, W. et al. Clay mineralogy of phyllic and intermediate argillic alteration at Bingham, Utah: ECONOMIC GEOLOGY, v. 97, p. 221–239, 2002.
4. Sillitoe, R. Porphyry Copper Systems. Economic Geology, 3-41, 2010.
5. Hervé, M., et al. Geologic overview of the Escondida porphyry copper district, northern Chile: Society of Economic Geologists Special Publication 16, p. 55–78, 2012.

ESTUDOS DE POTENCIAL ZETA DOS PRINCIPAIS MINERAIS DE UM MINÉRIO DE ESPODUMÊNIO

ZETA POTENCIAL STUDIES OF THE MAIN MINERALS OF A SPODUMENE ORE

Armando Correa de Araujo¹, Paulo Roberto de Magalhães Viana², Risia Magriótis Papini²

¹ Head of Mining R&D, ArcelorMittal, Research and Development, Voie Romaine, BP 30320 Maizières-lès-Metz, FRANCE

² Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627-Bairro Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte -MG Brasil (pviana@demin.ufmg.br)

RESUMO

A principal fonte de lítio no Brasil está associada à denominada Província Pegmatítica Oriental no norte do estado de Minas Gerais. O espodumênio é o principal mineral de lítio e ocorre nos pegmatitos quase sempre associado aos minerais quartzo, feldspatos e micas. Estudos de beneficiamento e particularmente da flotação dos minérios de lítio desta região são raros. O presente trabalho caracteriza a relação entre a carga de superfície dos minerais espodumênio, quartzo, microclina e muscovita com a flotabilidade destes minerais, na presença de aminas com diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica, mais especificamente a dodecilamina, e em faixa ampla de pH. Os resultados que possibilitaram estabelecer a natureza da adsorção dos reagentes nas superfícies minerais foram obtidos através de medidas de potencial zeta e testes de microflotação. Os resultados indicam claramente que a adsorção é devida a forças de natureza eletrostática e que, na região de pH 4 a 6, é possível realizar-se a flotação direta seletiva do espodumênio. Foi possível estabelecer também que a seletividade da flotação está diretamente associada à diferença de carga de superfície do espodumênio em relação à carga superficial dos outros minerais investigados.

Palavras chave: flotação de espodumênio, lítio, potencial zeta, silicatos.

ABSTRACT

The main source of lithium in Brazil is associated with the so-called Eastern Pegmatitic Province in the northern region of the Minas Gerais state. The spodumene is the main mineral of lithium that occurs in pegmatites and is frequently associated with the minerals quartz, feldspar and mica. Beneficiation and particularly the flotation studies of lithium minerals from this region are rare. This study characterizes the relationship between the surface charge of the minerals spodumene, quartz, microcline and muscovite with the floatability of these minerals in the presence of amines having different hydrocarbon chain lengths, especially the dodecylamine, and a wide pH range. The results that made possible to establish the nature of the reagents adsorption at the minerals surfaces were obtained by zeta potential measurements and microflotation tests. The results clearly indicate that the adsorption is due to forces of electrostatic nature and, in the region of pH 4 to 6, it is possible to make a direct selective flotation of spodumene. It was also possible to establish that the selectivity of the flotation is directly associated with the spodumene surface charge difference when comparing with the surface charge of the other investigated minerals.

Keywords: spodumene flotation, lithium, zeta potential, silicates.

INTRODUÇÃO

O maior produtor mundial de lítio é o Chile com base no lítio existente nas salinas de Atacama tendo um baixo custo de produção se comparado ao custo dos concentrados produzidos a partir de minerais de pegmatitos. Este fato limitou a produção de carbonato e hidróxido de lítio, base da indústria química de derivados de lítio, aos produtores cuja produção é feita a partir de salinas. Os minérios pegmatíticos de espodumênio apresentam frequentemente como “minerais de ganga” os feldspatos alcalinos, quartzo e micas como a muscovita e petalita. Comercialmente o processo usado para a separação do espodumênio inclui, em geral, três passos: separação gravítica em meio denso da fração grosseira (> 0,2 a 0,5 mm), separação magnética de alta ou baixa intensidade do concentrado da separação gravítica ou do concentrado da flotação, que tem o objetivo de remover minerais portadores de ferro ou metais provenientes da moagem e o terceiro passo é a flotação em faixa de pH básico (7,0 a 8,0) com ácido graxo como coletor e hidróxido de sódio ou carbonato de sódio usados para ajuste do pH. Dependendo do minério é feita flotação das micas antes da flotação de espodumênio, com o uso de amido para a depressão do espodumênio. O uso de ácido graxo como coletor seletivo para espodumênio é conhecido desde a década de 40 e a usina de Black Hills em South Dakota, USA, passou a usar este processo já em 1952^[1]. Atualmente as duas operações no mundo que possuem usinas que beneficiam espodumênio por meio de flotação usam ácido graxo como coletor. Os fluxogramas dessas operações e descrição detalhada podem ser encontradas no trabalho de Viana^[2] e nos trabalhos de Hilliard^[3] e de Bale^[4]. No Brasil a produção está praticamente restrita aos pegmatitos da região norte de Minas Gerais. Entre os problemas enfrentados na produção, restrições de natureza essencialmente tecnológicas dos métodos de concentração ainda persistem. Flotação e separação magnética, métodos empregados nas maiores operações do mundo, não são empregados no Brasil devido, entre outros fatores, às dificuldades inerentes à seletividade da separação do espodumênio dos outros silicatos que ocorrem nos corpos pegmatíticos. A compreensão dos mecanismos de adsorção de coletores e depressores para os minerais espodumênio, microclina e quartzo pode ser muito importante para a viabilização ou otimização da flotação do espodumênio no Brasil. O presente trabalho estudou a adsorção de coletor catiônico na superfície dos minerais espodumênio, microclina, muscovita e quartzo em faixa ampla de pH e em valores específicos de pH onde se mostrava a possibilidade de uma separação do espodumênio dos outros minerais através de testes de microflotação e medidas de potencial zeta.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos minerais cristalinos, quartzo, microclina e espodumênio foram obtidas na região de Araçuaí, MG, através da Mineração Zé da Estrada Ind. Com. Exp. Ltda. A amostra de muscovita foi retirada da coleção do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. A sequência de preparação constituiu de fragmentação inicial dos blocos com martelo a -5mm; fragmentação em gral de ágata a -300 μ m e peneiramento em 106 μ m; separação magnética com imã de mão de 500 gauss e peneiramento e fragmentação em gral de ágata da fração entre 106 μ m e 37 μ m. A fração -37 μ m foi diretamente empregada nos testes de potencial zeta através de sua sedimentação em proveta para obtenção de material abaixo de 8 μ m. As aminas foram adquiridas junto à Sigma-Aldrich Brasil Ltda tendo grau de pureza de 98% . A preparação de acetato de amina foi realizada através da adição de ácido acético glacial, previamente pesado e diluído em água destilada, à solução de amina em proporção equimolar, tendo-se o cuidado de não deixar a temperatura da solução durante a preparação ultrapassar 40°C. Água destilada foi usada em todos os testes. Os reagentes usados para ajuste de pH nos testes de flotabilidade e potencial zeta como NaOH, HCl e ácido acético, eram todos de grau analítico. A designação M, em todo o texto, significa concentração em mol/litro. Os testes de

flotabilidade foram realizados em tubo de Hallimond modificado, de volume útil de 170mL, com o auxílio de um agitador magnético. O gás empregado foi o nitrogênio e água destilada foi usada em todos os testes. As condições selecionadas com base em testes preliminares foram: tamanho de partícula dos minerais (-300 +106 μ m); vazão de gás de 20mL/minuto; tempo de condicionamento do acetato de dodecilamina de 5 minutos; tempo de flotação de 1 minuto e massa de 1 grama de mineral. As medidas de potencial zeta foram realizadas usando um medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter system 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos testes com dodecilamina em faixa ampla de pH são mostrados na figura 1.

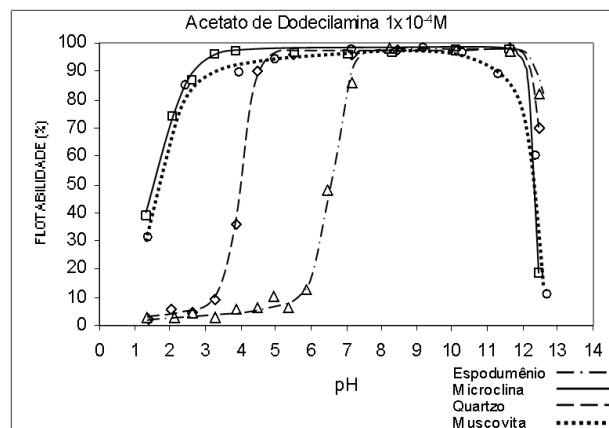


Figura 1. Microflotação com acetato de dodecilamina, 1×10^{-4} M; faixa ampla de pH.

Verifica-se na figura 1 que, para a concentração de dodecilamina de 1×10^{-4} M, a flotabilidade da microclina assim como da muscovita permanece em 100%, em quase toda a faixa de pH investigada, e somente decresce abruptamente em pH 12,0 e pH 3,0. A flotabilidade do quartzo é nula desde pH 1,4 até pH 3,0 e, em torno de pH 3,5, constata-se o ponto de início de formação de hemimicelas com o aumento rápido da flotabilidade que alcança 100% em pH 5,0 e volta a cair em pH 12,0. Este comportamento é relatado por diversos investigadores^{[5][6][7]} e a diferença de flotabilidade entre o quartzo e microclina em pH 2,0 e quartzo e muscovita em pH 3,0 tem sido usada com sucesso em processos industriais de flotação para a separação desses minerais. Em geral a explicação para esta flotabilidade preferencial é a diferença nos pontos de carga zero da microclina e quartzo e a diferença da magnitude do potencial zeta da muscovita em relação ao quartzo nos valores de pH mencionados, atribuindo-se a natureza da interação entre estes minerais e a dodecilamina a forças puramente eletrostáticas. Embora a flotabilidade da microclina e muscovita mostrem realmente uma dependência direta com o pH, o presente trabalho indica que, no caso da muscovita a natureza da interação com a dodecilamina pode ter outras contribuições além de forças de natureza puramente eletrostáticas. O espodumênio mantém flotabilidade insignificante desde pH 1,4 até pH 5,0 e o início de formação de hemimicelas acontece em pH 6,0. A flotabilidade atinge 100% próximo a pH 7,5 e inicia queda em pH 12,0. Os estudos de flotabilidade, em conjunto com os resultados dos estudos de potencial zeta que serão mostrados posteriormente, indicam que esse comportamento está associado ao valor do pH do PCZ do espodumênio e conseqüentemente à distribuição da carga de superfície do espodumênio em relação aos outros três minerais, embora no caso da muscovita parece existir

mecanismo paralelo que contribui para a sua alta flotabilidade. A principal consequência das diferenças nas curvas de flotabilidade agora discriminadas é a possibilidade de uma flotação seletiva do espodumênio, não descrita na literatura pesquisada, na faixa de pH que vai de 4,5 até 5,5 (1,0 unidade de pH). Os resultados dos testes de microflotação de espodumênio, com aminas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica em pH 5,0 e variando-se a concentração do coletor, são mostrados na figura 2.

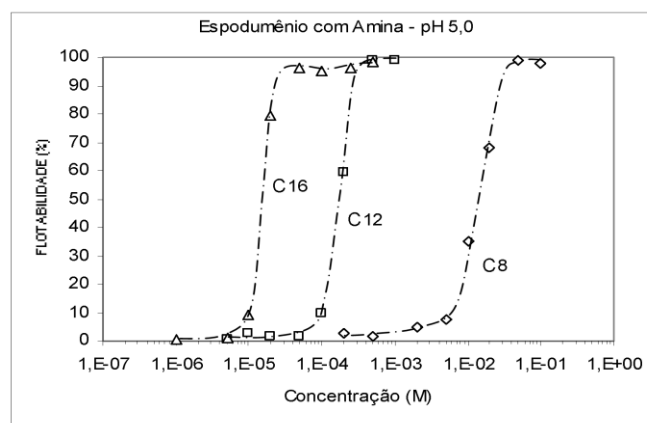


Figura 2. Flotabilidade do espodumênio com aminas de diferentes comprimento de cadeia.

Com relação ao espodumênio não foram encontrados dados detalhados de sua flotabilidade com aminas de comprimentos de cadeias diferentes, em concentrações variadas de aminas ou em algum valor fixo de pH e somente o estudo de Valadão^[8] mostra dados de flotação em faixa ampla de pH com aminas. Essa ausência de dados na literatura pode ser atribuída ao fato de que desde 1930, quando foram publicados os primeiros artigos sobre flotação de espodumênio^[1] o uso de ácido oléico foi adotado em todas as operações industriais desde então. Os resultados mostrados na figura 2 indicam que as concentrações críticas de início de formação de hemimicelas para cadeias C₈, C₁₂ e C₁₆ foram $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ respectivamente. Com base nos resultados mostrados na figura 1 e em vários testes realizados durante esta pesquisa com o quartzo, microclina e muscovita é evidenciado que a flotação do espodumênio para aminas C₈ e C₁₂ mostra uma diferença significativa nas concentrações críticas de início de flotação comparativamente aos resultados obtidos para o quartzo, microclina e muscovita.

Potencial zeta e flotabilidade

A relação entre os valores de potencial zeta, na presença de dodecilamina e a região de mínima flotabilidade do espodumênio é ilustrada na figura 3.

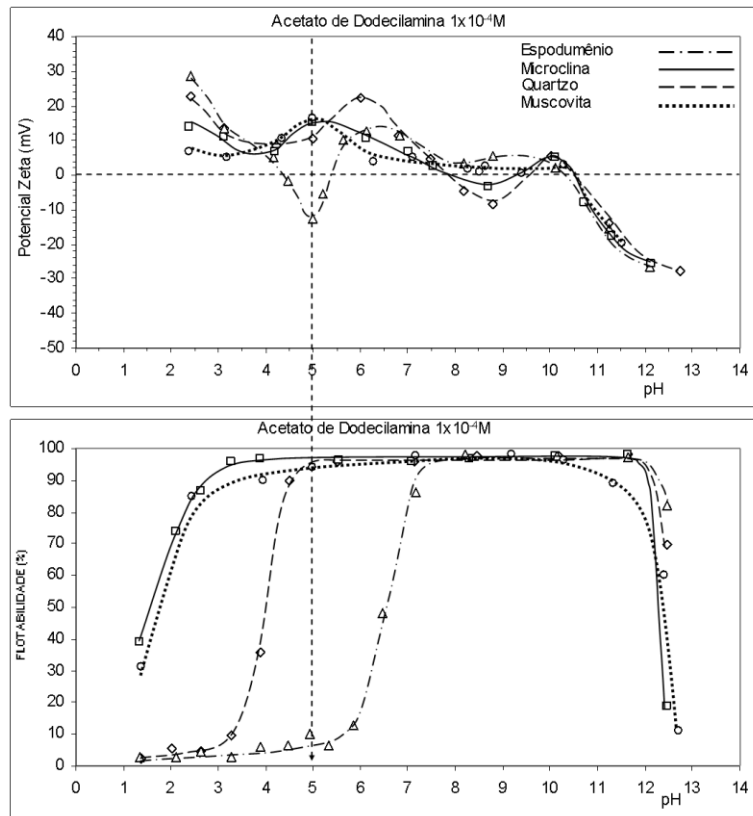


Figura 3. Flotabilidade e potencial zeta em solução 1×10^{-4} M de dodecilamina.

Pode ser visto na figura 3 que, na região de pH 5,0, onde a carga de superfície do espodumênio têm sinal contrário ao da carga de superfície dos outros minerais, existe uma grande diferença de flotabilidade que propicia a flotação do quartzo, microclina e muscovita enquanto que o espodumênio não flutua. O máximo de diferença de carga em pH 5,0 corresponde à máxima diferença de flotabilidade no mesmo pH. Pode-se então afirmar que as diferenças de flotabilidade observadas estão diretamente relacionadas ao valor das cargas de superfície dos minerais caracterizando um mecanismo de adsorção de natureza primariamente eletrostática, ainda que no caso da muscovita outras forças concorram para a adsorção da dodecilamina. A variação do potencial zeta dos minerais em função da concentração de dodecilamina, em pH 5,0, é mostrada na figura 4. O potencial zeta da microclina, quartzo e espodumênio não se diferenciam em valor e forma das curvas, com valores entre -40 e -30 mV, até a concentração de dodecilamina de 2×10^{-5} M. O potencial zeta da muscovita se mantém separado por cerca de 10 unidades dos outros minerais mas mantém o mesmo perfil de curva dos outros minerais. Após 2×10^{-5} M as curvas de todos os minerais iniciam uma subida de tal forma que sua carga é invertida em diferentes concentrações de dodecilamina. Uma situação peculiar é gerada entre as concentrações de 8×10^{-5} M e 2×10^{-4} M, onde o espodumênio tem carga negativa e os outros minerais têm carga positiva. Ao se comparar as curvas de flotabilidade e potencial zeta, em pH 5,0, nas quais se variou a concentração de dodecilamina, verifica-se que a máxima diferença de flotabilidade entre o espodumênio e os outros minerais corresponde à concentração de dodecilamina de 1×10^{-4} M. Esta concentração por sua vez, associa-se à condição onde a carga de superfície do espodumênio é negativa e a carga de superfície dos outros três minerais é positiva ratificando mais uma vez a adsorção comandada por forças de origem eletrostáticas.

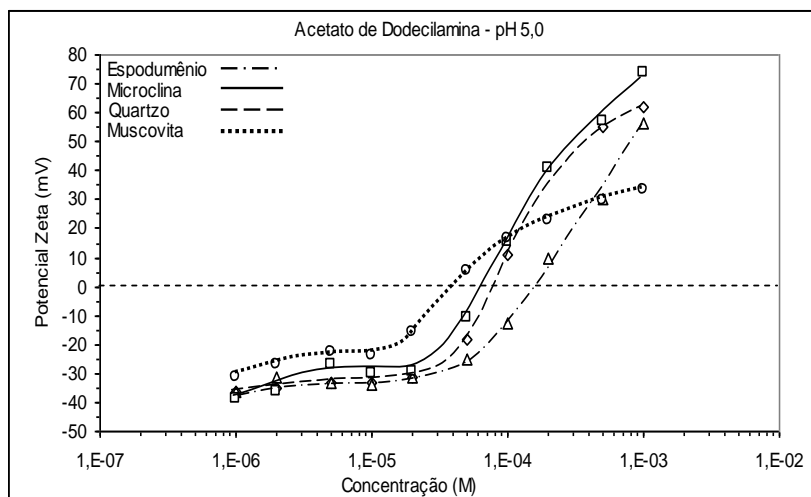


Figura 4. Potencial zeta dos minerais em função da concentração de dodecilamina.

CONCLUSÕES

A microflotação com aminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia, em faixa ampla de pH e variando-se a concentração das aminas em pH 5,0, permitiu definir que é possível a flotação reversa do espodumênio em pH 5,0, com acetato de dodecilamina. Os minerais microclina, quartzo e muscovita são flotados enquanto o espodumênio não é flotado. O mecanismo primordialmente responsável pela adsorção das aminas, como demonstrado nos testes de potencial zeta, é a atração de natureza eletrostática entre o grupo polar da amina e a superfície negativa dos minerais estudados. Atribui-se a seletividade na flotação em pH 5,0 às diferenças nas intensidades de carga na superfície dos minerais.

REFERÊNCIAS

1. Muson G. A., Clarke F. F. Mining and Concentrating Spodumene in the Black Hills, South Dakota. *Transactions AIME*, Littleton, volume 202, páginas 1041-1047, 1955.
2. Viana P. R. M., Araujo A. C., Peres A. E. C., Salum M. J. G. Concentração de Silicatos de Lítio: uma revisão In: XX ENTMME, 2004, Florianópolis. Anais XX ENTMME. Florianópolis, 2004. Páginas 325-332.F.
3. Hilliard T. Tanco - Endurance through Adaptability, *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, volume 96, número 1070, páginas 43-46, 2003.
4. Bale M. D. and May A. V. Processing of Ores to Produce Tantalum and Lithium, *Minerals Engineering*, volume 2, número 3, páginas 299-320, 1988.
5. Vidyadhar A. *Flotation of Silicate Minerals: Physico-Chemical Studies in the Presence of Alkylamines and Mixed (Cationic/Anionic/Non-ionic) Collectors*. Lulea University of Technology, 2001, 251 páginas. (Dissertação, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).
6. Fuerstenau D. W. Correlation of Contact Angles, Adsorption Density, Zeta Potencial and Flotation Rate. *Transactions AIME*, Littleton, volume 208, páginas 1365-1367, 1957.
7. Bruyn P. L. Flotation of Quartz by Cationic Collectors. *Transactions AIME*, Littleton, volume 202, páginas 291-296, 1955.
8. Valadão G. E. S. *Estudo de Flutuabilidade de Alguns Minerais de Lítio*. Escola EEUFMG, 1983, 114 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

ORGANO-MONTMORILLONITA CON CLORURO DE CETILPIRIDINIO: SITIOS SUPERFICIALES INVOLUCRADOS ORGANO-MONTMORILLONITE EXCHANGED WITH CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE: SURFACE SITES INVOLVED

Florencia Yarza^a, Rosa M. Torres Sánchez^b

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CONICET-CCT La Plata -CICBA), Cno. Centenario y 506, M.B. Gonnet (1897), Argentina.

^a florenciayarza@hotmail.com, ^b rosa.torres@gmail.com

RESUMEN

Las arcillas, en particular la Montmorillonita (Mt), son recursos minerales intensamente estudiados por sus amplias aplicaciones a nivel tecnológico. La generación de organo-montmorillonitas (O-Mt) mediante el intercambio catiónico con aminas cuaternarias, ha permitido su incorporación en matrices poliméricas mejorando las propiedades mecánicas de los nano-compuestos (NC) obtenidos. La transferencia de la actividad bactericida de O-Mt a NC de polietileno de baja densidad y la eficacia bactericida de O-Mt obtenida con Cl⁻ de cetilpiridinio (CP), comprobada contra *Staphylococcus aureus*, plantea su posibilidad de generar polímeros activos.

El objetivo de este trabajo es caracterizar mediante difracción de rayos X (DRX), medidas de potencial Zeta y análisis térmico, una Mt Argentina (Mt-A) intercambiada con CP (Mt-A-CP) en distintos porcentajes de su capacidad de intercambio catiónico (CIC, entre 41 y 110 %), para determinar el tipo de interacción y ubicación del CP en la superficie de la Mt. El análisis del espaciado interlamilar en las Mt-A-CP aumentó con el porcentaje de CP intercambiado, desde 1,16 nm para la Mt-A, a 1,86 nm para la Mt-CP-110. Las muestras Mt-A-CP evidenciaron una disminución de la carga eléctrica negativa superficial inicial, alcanzando valores de potencial zeta positivos para la muestra Mt-CP-110. Los análisis térmicos mostraron un pico intenso a partir de 312,47 °C para las muestras intercambiadas hasta 80% de CIC asignado a interacciones de tipo iónico del CP en la superficie interna, mientras que las muestras intercambiadas con mayor % de CP evidenciaron otro pico a menor temperatura indicativo de interacciones Van der Waals en la superficie externa, en coincidencia con los datos de potencial Zeta.

Estos resultados indican que tanto la intercapa, como la superficie externa de la Mt-A participan en la adsorción del CP.

Palabras Claves: Montmorillonita, Adsorción de Cetilpiridinio, cargas eléctricas superficiales.

ABSTRACT

Clays, and particularly montmorillonite (Mt), are mineral resources intensively studied for their broad technological applications. The organo-montmorillonite (O-Mt) obtained by cation exchange with quaternary amines, allowed them incorporation into polymer matrices by improving the mechanical properties of nanocomposites (NC). The bactericidal activity transfer of O-Mt to NC low density polyethylene and bactericidal effectiveness proved of O-Mt exchanged with Cetylpyridinium Chloride (CP), against *Staphylococcus aureus*, raises the possibility of generating active polymers. The aim of this work is to characterize by X-ray

diffraction (XRD), zeta potential and thermal analysis, an Argentinian Mt (Mt-A) exchanged with CP (Mt-A-CP) at different cationic exchange capacity (CEC between 41 and 110%) to determine the type of interaction and CP location on the Mt's surface. The basal space analysis of Mt-A-CP samples increased with the CP loading percentage, from 1.16 nm to 1.86 nm for Mt-A, and for Mt-CP-110 samples, respectively. The Mt-A-CP samples showed a decrease in the initial negative surface charge, reaching positive zeta potential values for Mt-CP-110 sample. Thermal analysis showed an intense peak at 312.47 °C for samples with CP loading up to 80%, this peak was assigned to ionic interactions of CP on the inner surface, while samples with higher CP % exchanged, showed two peaks at 275.9 °C and at 334.6 °C, this lower peak indicated Van der Waals interactions of CP with the inner surface. These results indicate that de CP adsorbed interacts with the Mt-A's interlayer and with its outer surface.

Keywords: Montmorillonite, Cetylpyridinium adsorption, surface electric charges.

INTRODUCCIÓN

La constante búsqueda de las industrias alimenticias y medicinales por mejorar e innovar sus productos y así expandir el mercado, se ha focalizado en nuevos desarrollos nanotecnológicos. Los cuales plantean la obtención de nuevos materiales compuestos (nanocompuestos) con importantes mejoras en algunas de sus propiedades. Un ejemplo de estos desarrollos ha sido el agregado de pequeñas cantidades de organo-arcillas (OMt) en algunos plásticos, lo cual ha mejorado notablemente sus propiedades mecánicas, difusivas (se ha perfeccionado la barrera al pasaje de gases), bactericidas, etc.¹

El particular, la capacidad bactericida de los compuestos de Ag, como nano partículas²⁻³ o Ag soportada en Montmorillonita (Mt-Ag)⁴⁻⁵ permitió transferir dicha capacidad mediante la inserción de OMt-Ag en polietileno de baja densidad (LDPE)⁶. Donde la presencia del amonio cuaternario en la OMt, la habilita a integrarse en el LDPE⁷ y la Ag le transfiere su capacidad bactericida.

Las propiedades bactericidas del cloruro de cetilpiridinio (CP) adsorbido en una Mt de origen Turco (Mt-T) se evidenciaron previamente, frente a *Staphylococcus aureus*⁸ y la comparación del comportamiento de la Mt-T respecto a la Mt-A frente al CP, evidenció una mayor afinidad a nivel superficial de esta última muestra⁹.

Continuando con esta investigación, en este trabajo se caracteriza la Mt-A y sus productos de intercambio con distintos porcentajes de CP respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), utilizando la difracción de rayos X (DRX), carga superficial eléctrica (potencial Zeta) y análisis térmico, para determinar la importancia de los sitios superficiales de la intercapa y de borde (o superficie externa) en la interacción con CP.

PARTE EXPERIMENTAL

La Mt utilizada en este trabajo proviene de Río Negro, Argentina (Mt-A), fue proporcionada por Castiglioni Pes y Cía. Su fórmula estructural es $[(\text{Si}_{3.89}\text{Al}_{0.11}) (\text{Al}_{1.43}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Mg}_{0.30}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2] (\text{Na}_{2.49}\text{Ca}_{0.77}\text{K}_{0.22})^{11}$, presenta área de superficie específica (SSA)=34,0 m²/g, área total de superficie específica (TSSA)=621 m²/g, capacidad de intercambio catiónico (CIC)=0,825 mmol/g de arcilla, conteniendo Na-montmorillonita (> 99%), con cuarzo y feldespato como fases menores.⁵

El Cloruro de Cetilpiridinio monohidrato (CP) (PM = 358,01 g / mol) de Sigma Aldrich, con una pureza de 96% y concentración micelar crítica (CMC) 1,03 mM¹².

Las muestras intercambiadas con CP, denominadas Mt-A-CP, se obtuvieron incorporando 10 g de Mt-A a soluciones acuosas de CP de concentración definida, para alcanzar desde 41,5 %

a 110 % de la CIC de la Mt. Estas suspensiones se mantuvieron en agitación durante 24 hs, a temperatura ambiente. Los sólidos se separaron por centrifugación (15.000 rpm), se lavaron 2 veces con agua destilada, se secaron a 80°C y se molieron manualmente en un mortero de ágata.

Los espectros de DRX se obtuvieron a partir de muestras de polvo, utilizando un equipo Bruker, desde 3 a 10 °(2θ), con condiciones de trabajo: 40 kV y 35 mA, Cu radiación K_α, filtro de Ni, con un ancho de paso de 0,02 °, y 1,0 s / paso.

Las medidas de potencial zeta se determinaron utilizando un zetameter Brookhaven 90Plus/Bi-MAS. Todas las determinaciones fueron realizadas en suspensiones de 1g/L en KCl 10⁻³ M, utilizado como electrolito inerte, las suspensiones fueron previamente tratadas con ultrasonidos. Para generar las curvas de Potencial Zeta vs pH, el pH de la suspensión se ajustó mediante adición de gotas de HCl o KOH concentradas, seguido de agitación magnética hasta alcanzar el pH de equilibrio (10 min).

Los análisis térmicos (TG) se realizaron utilizando un equipo Rigaku 8121, con alúmina como referencia y 20 mg de muestra en crisoles de alúmina y un rango de temperatura desde 30 a 1000°C, a una velocidad 10°C / min y en atmósfera de aire.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

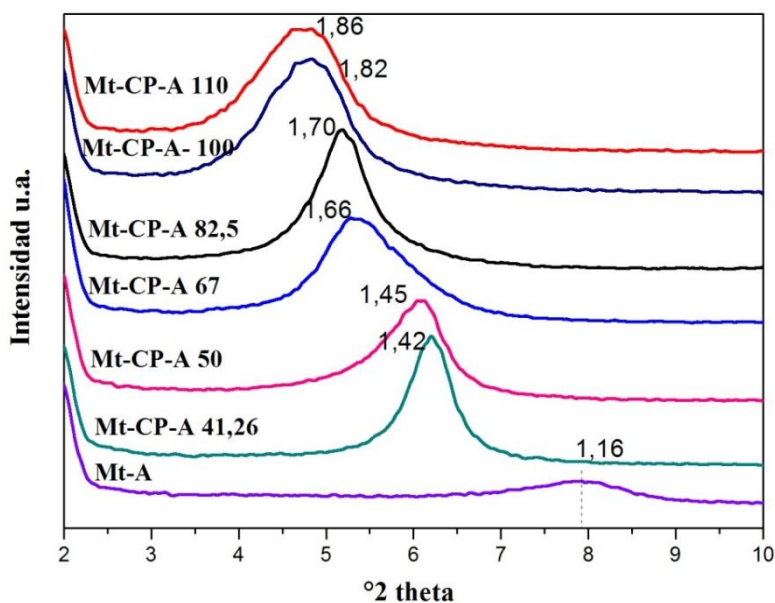


Figura 1. Difractogramas de DRX de las muestras indicadas.

En la Figura 1 se observan los difractogramas obtenidos por DRX y los correspondientes espacios basales (d001) en nm, de las muestras indicadas. En todos los casos se observó un aumento del espacio interlamina respecta a la Mt-A, con el aumento de CP, alcanzando un máximo de 1,86 nm para la muestra Mt-A-CP 110. Dicho aumento evidencia el ingreso del CP en la intercapa de la Mt-A, en un arreglo en bicapa para los valores hasta 1,70 nm y luego de pseudo tricapa para los espacios basales superiores a 1,70 nm¹³.

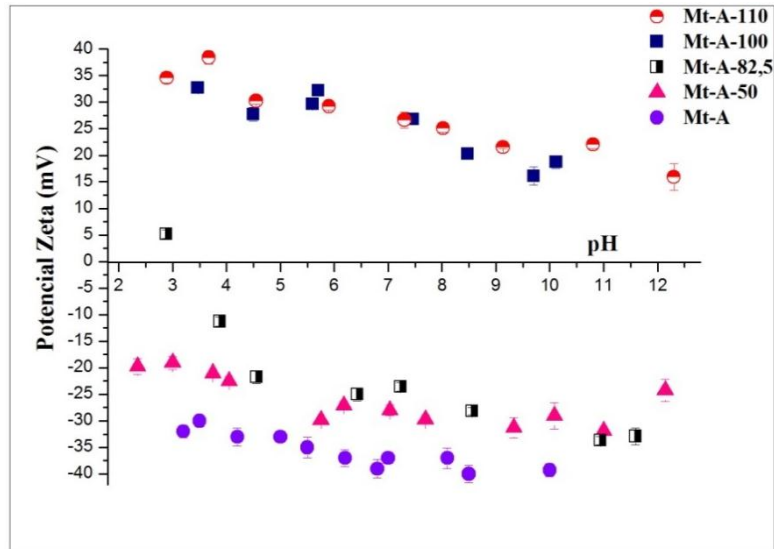


Figura 2. Valores de Potencial Zeta para las muestras indicadas

La Figura 2 muestra las curvas de potencial Zeta vs pH para la Mt-A y sus distintos productos de intercambio con CP.

La Mt-A refleja un potencial Zeta independiente a la variación de pH y negativo, de alrededor de -30 a -40 mV en todo el intervalo de pH evaluado¹⁴. Este comportamiento se debe a las cargas estructurales, independientes del pH por su neutralización a través de los cationes de intercambio y/o el CP intercambiado, y de carga dependiente del pH en los sitios de borde¹⁵. Para las muestras Mt-A-CP el comportamiento de la carga eléctrica superficial se modifica respecto al de la muestra Mt-A, con la cantidad de CP intercambiado. Los cambios de potencial Zeta en las OMT están originados principalmente en la interacción del CP con los sitios de borde, aportando el grupo amonio las cargas positivas. El intercambio de 50% de CP, genera una disminución de 10 mV en la carga eléctrica superficial negativa respecto a la muestra Mt-A. La muestra Mt-CP-A 82,5 se comporta de manera similar a la muestra Mt-CP-A 50 a pH básico, mientras que a pH ácido tiene una disminución de carga negativa muy importante llegando a alcanzar valores positivos a pH < 3 (figura 2). En las muestras Mt-A-CP intercambiadas al 100 y 110 %, se observa una carga superficial positiva similar en todo el rango de pH. Estos comportamientos indican la importante interacción del CP con la superficie externa (o de borde) de la Mt-A.

Los análisis térmicos indicados en la Tabla 1, mostraron la descomposición completa del 100% del CP libre antes de los 550°C, con un importante pico (DTG) en 234,6°C. Se evidencia en la Tabla 1 el aumento de la temperatura de descomposición del CP cuando esta intercambiado en las Mt-A-CP debido a su interacción con los sitios superficiales del sólido correspondiente.

Para la muestra Mt-A la pérdida de masa es de 10,71 % a temperaturas inferiores a 200 °C, atribuido a la deshidratación de las moléculas de agua libre y asociadas con los cationes de intercambio de la Mt⁵. Las muestras Mt-A-CP exhiben una diferencia en la pérdida de agua respecto a la Mt-A, de 5,29 y hasta 9,21 %, para Mt-A-CP 41,5 y Mt-A-CP 110, respectivamente, en esta región de temperatura.

En la región entre 200-550°C, se evidencia un aumento en la pérdida de masa con el aumento de CP intercambiado, los DTG correspondientes mostraron un pico intenso que aumenta desde 312,4 a 317,3°C para las muestras Mt-A-CP 41,5 hasta Mt-A-CP 82,5, y dos picos a 275,8 y 261,6 y 334,3 y 332,9°C, para las muestras Mt-A-CP 100 y Mt-A-CP 110, respectivamente. En las muestras con contenido de CP hasta 82,5 %, el pico de

descomposición se atribuye al CP intercambiado en la intercapa, con fuerzas de interacción del tipo iónico, mientras que en las muestras con contenido de CP mayor a 82,5 %, la aparición del pico a menor temperatura se asigna a fuerzas de Van der Waals entre el CP y los sitios superficiales de borde (o externos) de la Mt-A y el de mayor temperatura a la interacción del CP en la intercapa. Estos resultados coinciden con lo observado en la Fig. 2, donde se evidencia una importante neutralización de las cargas superficiales de borde, para las muestras con contenido de CP mayor a 82,5 %.

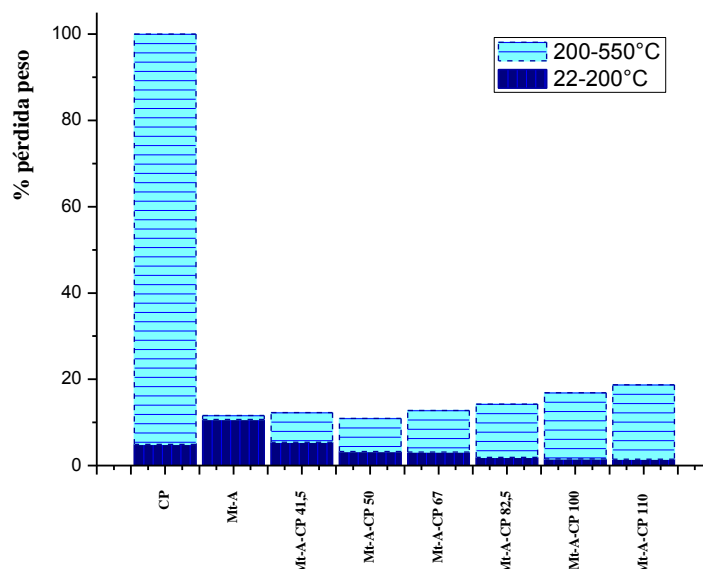


Figura 3. Porcentaje de pérdida de masa en los rangos de temperatura indicados, para las muestras en estudio.

CONCLUSIONES

La caracterización de las muestras Mt-A-CP permitió evidenciar la participación de los distintos sitios superficiales en la adsorción del CP en la Mt-A. Los análisis de DRX evidencian la entrada del CP en la intercapa con distintos arreglos superficiales en la medida que aumenta el contenido de CP. Las cargas eléctricas superficiales indican una importante asociación del CP en la superficie externa a partir de contenidos superiores a 82,5 %, en coincidencia con los análisis térmicos. Estos últimos además, permiten diferenciar en las muestras con CP superior a 82,5 % la participación de los sitios de intercapa, donde las interacciones del CP son fuertes y del tipo iónico (picos a más alta temperatura), con los sitios de borde o exteriores donde la interacción es del tipo Van der Waals y menos energética (picos a más baja temperatura y cercana a la correspondiente a la descomposición del CP libre).

AGRADECIMIENTOS

Las autoras reconocen el apoyo financiero del FONARSEC en virtud de concesión FS Nano - 008/2010 y PICT2014/585. F. Yarza agradece la beca doctoral de CONICET.

REFERENCIAS

1. Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials. Prog. Polym. Sci. 36 (2011) 1776-1782.

2. Shameli K., Ahmad M.B., Zargar M., Yunus W.M.Z.W., Rustaiyan A., & Ibrahim N.A. Synthesis of silver nanoparticles in montmorillonite and their antibacterial behavior. *Int J Nanomedicine*. 6 (2011) 581-590.
3. Costa C., Conte A., Buonocore G., Del Nobile M. Antimicrobial silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. *Int J Food Microbiol*. 148(3) (2011)164-167.
4. Magaña S.M., Quintana P., Aguilar D.H., Toledo J.A., Ángeles-Chávez C., Cortés M.A., Leóna L., Freile-Pelegrín Y., López T., Torres Sánchez R.M. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *J. Mol. Catal.* 281 (2008) 192-199.
5. Gamba M., Flores F.M., Madejová J., Torres Sánchez R.M. Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1529-1538.
6. España-Sánchez B.L., Ávila-Orta C.A., Padilla-Vaca F. Neira-Velázquez M.G., González-Morones P., Rodríguez-González J.A., Hernández-Hernández E., Rangel-Serrano A., Díaz Barriga E., Yate L., Ziolo R.F. Enhanced Antibacterial Activity of Melt Processed Poly (propylene) Ag and Cu Nanocomposites by Argon Plasma Treatment. *Plasma Process. Polym.* 11 (2014) 353-365.
7. Paul A., Kaverina E., Vasiliev E. Synthesis of silver/polymer nanocomposites by surface coating using carbodiimide method. *Coll. and Surf. A*: 482 (2015) 44-49.
8. Özdemir G., Yapar S., Limoncu M. Preparation of CP-Mt for antibacterial applications. *Appl. Clay Sci.* 72 (2013) 201-205.
9. Yarza F., Fernández Solarte A.M., Yapar S., Özdemir G. y Torres Sánchez R.M. Caracterización y comparación de la adsorción de cloruro de cetilpiridinio en dos Montmorillonitas. II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental. (2015).
10. Magnoli A., Tallone L., Rosa C.A.R., Dalcero A.M., Chiacchiera S.M., Torres Sanchez R.M. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin, *Appl. Clay Sci.* 40 (2008) 63-71.
11. Praus P., Turicová I.M., Klementová M. Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1351-1357.
12. Sheikh M., Khanam A.J., Matto H., Din K. Comparative Study of the Micellar and Antimicrob. Act. of Gemini-Conv. Surfactants in Pure and Mixed Micelles *J Surfact. Deterg.* 16 (2013) 503-508.
13. Bianchi A., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R.M., Punte G. ODTMA⁺ and HDTMA⁺ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Appl. Clay Sci.* 2013, 83, 280–285.
14. Thomas F., Michot L.J., Vantelon D., Montarges E., Prelot B., Cruchaudet M., & Delon J.F. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids Surf. A* 159 (1999) 351-358.
15. Fernández M., Alba M.D., Torres Sánchez R.M. Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. *Colloid Surf. A.* 423 (2013) 1-10.

RECUPERACION DE SALES EN PLANTAS DE OSMOSIS INVERSA EN LA RIOJA

RECOVERY OF SALTS IN REVERSE OSMOSIS PLANTS IN LA RIOJA

V.Calbo^{1/2}, R.Soule¹, M.Alitta¹, C.Baldo¹, C.Munuce¹, M.Mercado¹, E.Díaz¹, J.Carrizo¹

¹GAIA, Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Rioja. San Nicolás de Bari (E) 1100, CP 5300, La Rioja, Argentina.

²CENIIT, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional de La Rioja, Gob. Luis Vernet 1130, CP 5300, La Rioja, Argentina.

vicentecalbo@gmail.com

RESUMEN

En la provincia de La Rioja el Instituto Provincial del Agua (IPALaR) opera un conjunto de plantas de ósmosis inversa (OI). Este Instituto ha requerido un estudio para la disposición de las sales del agua de rechazo. Actualmente las mismas se vierten en las inmediaciones de cada planta. El caudal, concentración y calidad varía entre ellas.

El impacto ambiental se considera bajo pero acumulativo, por lo que es necesaria una pronta solución para la disposición definitiva de las sales del rechazo.

La composición de las sales, en general, se asemeja parcialmente a las que se emplean en los suplementos alimentarios del ganado. Una alternativa para su disposición es la recuperación y el aprovechamiento de éstas para la fabricación de panes, o gránulos, para la dieta en ganadería, una actividad productiva importante para la economía de la provincia.

Cada planta, y sus fuentes primarias de agua subterránea salobre, son estudiadas para determinar composición específica y cantidad de sal rechazada. Se pretende elaborar tanto una propuesta ambientalmente satisfactoria para la disposición final de las sales contenidas en las aguas de rechazo; y efectuar la remediación de los sitios que han sido dañados por estos vertidos. En los casos en que la composición química no permita su aprovechamiento, se prevé recurrir a la disposición definitiva en las salinas de la provincia.

El proyecto prevé la factibilidad de obtención de sal por evaporación por radiación solar, y la corrección de la composición química para su empleo como suplemento dietario para el ganado.

Palabras Clave: recuperación, sales, ósmosis inversa, La Rioja.

ABSTRACT

In the Argentinean province of La Rioja, the Institute Provincial del Agua (IPALaR) operates a group of reverse osmosis plants. This institute has requested a study to help dispose of the waste water salts. These are currently poured on the vicinity of each plant. The flow, concentration and quality of the water vary from plant to plant.

The environmental impact is considered to be low but cumulative, and it is therefore necessary and urgent to come up with a solution for disposing definitively of the waste salts.

Overall, this compositions of the salts partially resembles that of the salts used in livestock nutritional supplements. One possible solution is recovering the salts and using them in the manufacturing or processing of bread or grain, for livestock food, or a productive activity relevant to the economy of the province.

Each plant, and its sources primary of water underground brackish, is studied to determine composition specific and quantity of salt declined. Aims to develop both an environmentally satisfactory proposal for the disposal of salts contained in the waters of rejection; and carry out the remediation of sites that have been damaged by these discharges. In them cases in that it composition chemical not allow its use, is provides recourse to the available final in them salinas of the province. The project foresees the feasibility of obtaining salt by evaporation by solar radiation, and the correction of the chemical composition for use as livestock dietary supplement.

Keywords: salts, recovery, reverse osmosis, La Rioja

INTRODUCCIÓN

A finales del año 2014, el Instituto Provincial del Agua de La Rioja recibió los resultados de un estudio que evaluó distintos aspectos de sus actividades en el marco de su misión y función. En el capítulo de Plantas de Ósmosis Inversa del informe, concluye que los efluentes están produciendo impacto ambiental localizado acumulativo.

En la provincia se instalaron diecisiete plantas, distribuidas en toda su geografía haciendo necesario analizar este problema que se presenta en varias localidades [1].

El objetivo general del trabajo es proponer las pautas de operación de las plantas de OI y el tratamiento de los rechazos de las tres plantas, que por criterios de logística, se incluirán en una primera etapa de evaluación del proyecto en curso.

Los objetivos particulares son determinar alternativas de tratamiento y disposición del contenido salino de las aguas de rechazo, explorar la evaporación como alternativa [2], evaluar si la composición química salina de los rechazos es adecuada, con correcciones o sin ellas, para los complementos dietarios del ganado que se cría en la región [3].

METODOLOGÍA

Este trabajo requerirá actividades de gabinete, de campo y de laboratorio. Se han debido estudiar los antecedentes y recabar información de los archivos del IPALaR, organizar las actividades de investigación, efectuar el reconocimiento de las plantas de OI seleccionadas, realizar los muestreos pertinentes y su posterior análisis fisicoquímico.

Valoración del impacto ambiental:

Se realizaron reconocimientos en tres plantas de OI, se evaluó la zona de vertido del rechazo y del agua de limpieza de los filtros. En base a esto se ha confirmado la información provista por la autoridad de aplicación de las normativas provinciales sobre agua, IPALaR.

Relevamiento de las plantas de OI

Se ha efectuado el relevamiento de las plantas de OI en base a la información aportada por el IPALAR [1]. De las diecisiete que se instalaron en toda la provincia, se ha suspendido la operación de algunas de ellas ya que fueron reemplazadas por un servicio continuo de provisión de nueva fuente local apta para consumo humano o por la construcción y puesta en marcha de un acueducto, caso de Chemical. La ubicación de las plantas originalmente instaladas se consigna en la figura 1.

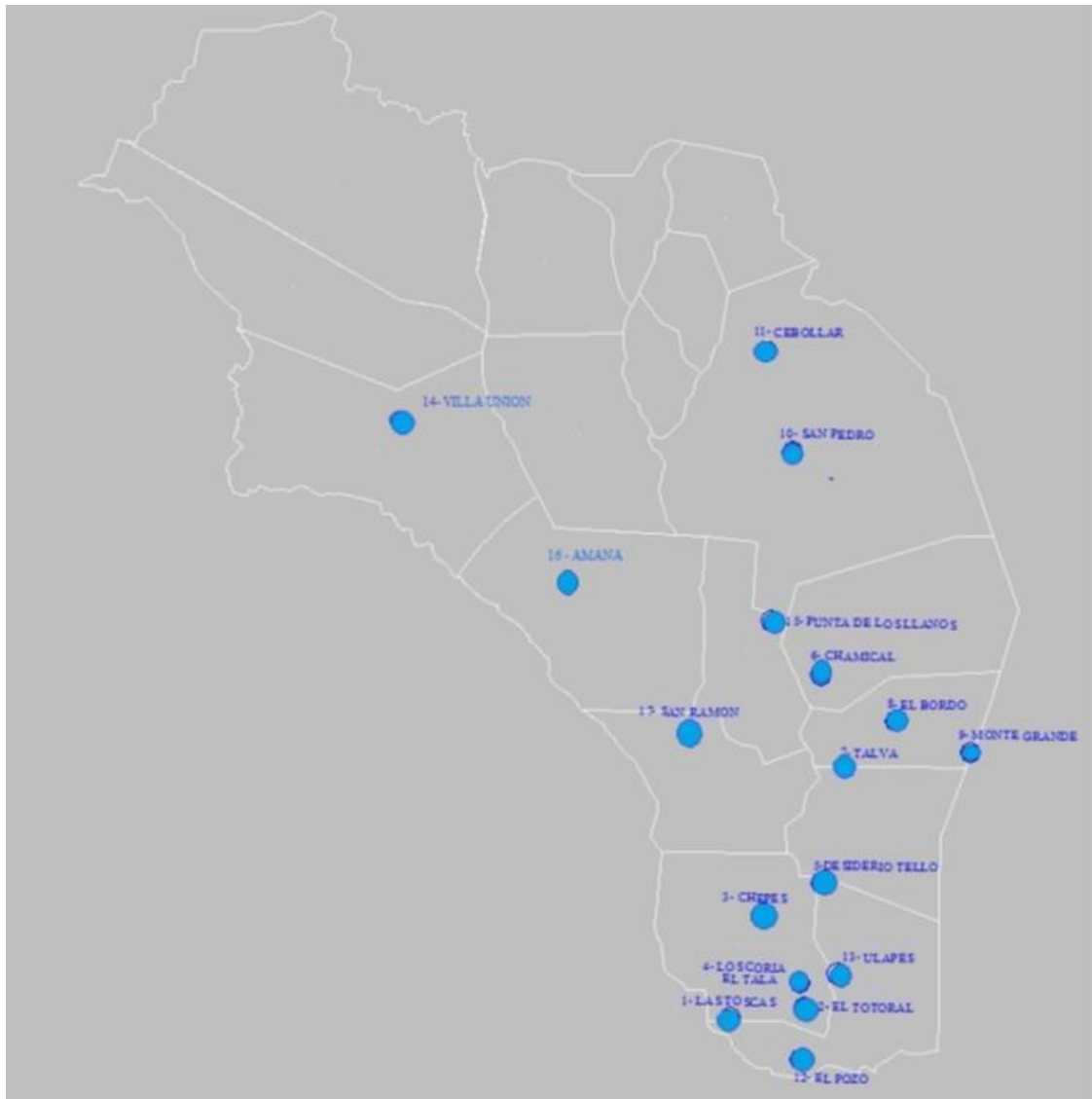


Figura 1: Ubicación de las plantas de OI. Fuente IPALaR.

Con el fin de optimizar los recursos, las plantas operativas se dividieron en grupos, en función de la conectividad vial, a fin de lograr recorridos óptimos que permitan recorrerlas en una jornada. También se procedió a evaluar la metodología empleada y producir ajustes en los grupos subsiguientes. El primer grupo a investigar se consigna en la tabla 1.

Tabla 1: Localización de las plantas de OI del primer grupo (Fuente IPALaR).

Localidad	Caudal Entrada Agua Cruda (M3/H)	Latitud Sur	Longitud Oeste
TALVA (7)	70	30°45'21''	66°12'43''
EL BORDO (8)	18	30°34' 08''	65°58'35''
CHEPES (3)	12	31°20'08''	66°35'14''

RESULTADOS

En los laboratorios del IPALaR se efectuaron los análisis fisicoquímicos de rutina del agua cruda y del agua tratada en las plantas consideradas y sus resultados cedidos para el proyecto, se muestran en las tablas 2, 3 y 4.

Tabla 2: Resultados de los análisis fisicoquímicos de la planta de TALVA. (Fuente IPALaR)

Análisis fisicoquímico de muestras de agua planta OI de TALVA			
Parámetros	Agua cruda	Agua tratada	Límite permitido
pH	7,4	7,5	6,5 - 8,5
Color	Incolora	Incolora	Incolora
Conductividad (UMHO/CM)	12320	514	2
Sólidos totales (mg/l)	7740	235	1500
Dureza total (mg/l CaCO ₃)	-	0	500
Bicarbonatos (mg/l)	106	12	900
Carbonatos (mg/l)	0,01	0,01	
Cloruros (mg/l)	2792	79	400
Sulfatos (mg/l)	2051	38	400
Fluoruros (mg/l)	1,6	0,2	2
Arsénico (mg/l)	0,005	0,000	0,05
Calcio (mg/l)	632	4	
Magnesio (mg/l)	38	3	
Potasio (mg/l)	90	4	
Sodio (mg/l)	1978	69	200

Tabla 3: Resultados de los análisis fisicoquímicos de la planta EL BORDO. (Fuente IPALaR)

Análisis fisicoquímico de muestras de agua planta OI EL BORDO			
Parámetros	Agua cruda	Agua tratada	Límite permitido
pH	7	7,4	6,5 - 8,5
Color	Incolora	Incolora	Incolora
Conductividad (UMHO/CM)	5720	460	2
Sólidos totales (mg/l)	2690	229	1500
Dureza total (mg/l CaCO ₃)	636	0	500
Bicarbonatos (mg/l)	236	94	900
Carbonatos (mg/l)	0,01	0,01	
Cloruros (mg/l)	962	24	400
Sulfatos (mg/l)	580	28	400
Fluoruros (mg/l)	1,8	0,5	2
Arsénico (mg/l)	0,1	0,01	0,05
Calcio (mg/l)	198	18	
Magnesio (mg/l)	34	6	
Potasio (mg/l)	Vestigios	8	
Sodio (mg/l)	592	23	200

Tabla 4: Resultados de los análisis fisicoquímicos de la planta de CHEPES. (Fuente IPALaR)

Análisis fisicoquímico de muestras de agua planta OI CHEPES			
Parámetros	Agua cruda	Agua tratada	Límite permitido
pH	7,1	6,5	6,5 - 8,5
Color	Incolora	Incolora	Incolora
Conductividad (UMHO/CM)	8930	761	2
Sólidos totales (mg/l)	5134	372	1500
Dureza total (mg/l CaCO ₃)	636	0	500
Bicarbonatos (mg/l)	65	0,01	900
Carbonatos (mg/l)	0,01	0,01	
Cloruros (mg/l)	1324	126	400
Sulfatos (mg/l)	1982	99	400
Fluoruros (mg/l)	0,6	0,1	2
Arsénico (mg/l)	0,1	0,01	0,05
Calcio (mg/l)	214	3	
Magnesio (mg/l)	36	6	
Potasio (mg/l)	20	Vestigios	
Sodio (mg/l)	1449	115	200

Las determinaciones de pH y conductividad se hicieron con equipo portátil marca Hanna, los nitritos se determinaron con Espectrofotometría α naftilamina, los nitratos con Espectrofotometría con Brucina, los fluoruros con Espectrometría con Alizarina, los cloruros con titulación volumétrica y Argentometría, los sulfatos con Turbidimetría por precipitación, los carbonatos y bicarbonatos por titulación volumétrica con ácido clorhídrico, Ca y Mg por titulación volumétrica con EDTA (complejometría), Na y K con Fotometría de llama y As con tiras reactivas (método colorimétrico).

En cada planta visitada el responsable indicó los caudales operativos, en base a estos se realizó una estimación porcentual del rendimiento, que se encuentra entre los valores nominales de este proceso.

También se propone una fórmula para evaluar la eficiencia, que permita la comparación de resultados y facilite el control del proceso:

$$Eficiencia = \frac{\text{conductividad ingreso} - \text{conductividad salida}}{\text{conductividad ingreso}} \times 100$$

Tabla 5: Valoración del rendimiento y eficiencia de las plantas de OI

Localidad	Caudal de entrada (m³/h)	Caudal de salida (m³/h)	Caudal salmuera (m³/h)	Rend.	Conductividad agua cruda	Conductividad agua tratada	Eficienc
TALVA	70	40	30	57%	12320	514	95,83%
EL BORDO	18	8	10	44%	5720	460	91,96%
CHEPES	12	6	6	50%	8930	761	91,41%

Se ha realizado una estimación cuantitativa rápida y aproximada de las sales contenidas en el rechazo, en función de los caudales y contenido sólido del agua de ingreso, las cuales se indican en la tabla 6.

Tabla 6: Sólidos estimados en el agua de rechazo

Localidad	Caudal de Entrada Agua Cruda (m3/h)	Caudal de Agua a Servicio (m3/h)	Caudal salmuera (m3/h)	Sólidos Totales (mg/l)	Sólido Rechazado (Kg/h)
TALVA	70	40	30	7740	541
EL BORDO	18	8	10	2690	48,4
CHEPES	12	6	6	5134	61,6

El impacto ambiental en estos casos es bajo (Diagrama de Pareto), pero de efecto acumulativo (según criterio establecido por el Banco Mundial), el resultado se muestra en tabla 7.

Tabla 7: Valoración ambiental de las operaciones de OI

Causa	Efecto ambiental	Calificación
Efluentes de las Plantas de ósmosis	Contaminación de suelo y aguas	Impacto acumulativo
Lavado de las Membranas de las Plantas de Ósmosis	Contaminación de suelo y aguas	Impacto acumulativo

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las plantas de OI vierten en las inmediaciones el agua de rechazo y proveniente de la limpieza de los filtros. Ésta práctica no es conveniente, las cantidades involucradas en los tres casos analizados se encuentran en el orden de los 48 a los 540 kilogramos por hora.

Las condiciones climáticas de la zona plantean la evaporación como la alternativa viable para la recuperación de las sales.

La composición de las sales se asemejaría a las que se emplean en los suplementos dietarios del ganado, por lo que se deben realizar análisis específicos y determinar si es posible realizar correcciones para finalmente aprovecharlas.

En la provincia existen numerosas salinas en las que, en caso de no poder aprovecharse este material, puede emplearse para la disposición definitiva.

Otra alternativa a analizar según G. Ramos, es la inyección del agua de rechazo en perforaciones profundas o en freáticas de calidad inferior.

REFERENCIAS

- 1- Informe Anual IPALAR 2013.
- 2- G. Johnson, L. Stowell, M. Monroe. "Tratamiento VSEP de Rechazo de Osmosis desde el agua salobre subterránea". Artículo técnico. Conferencia El Paso desalinización, Marzo de 2006, El Paso Texas.
- 3- D. Muffarrege. "El sodio en la alimentación mineral del ganado en la región NEA". INTA. 2003.
- 4- G. Ramos. "Gestión de la Salmuera de Rechazo de las Plantas de Ósmosis Inversa Mediante Inyección en Sondeos Profundos" (ISP). 2001. España.

APPLICATION OF FLOCCULANTS FOR IMPROVING DEWATERING AND FILTRATION PROPERTIES

APLICACIÓN DE FLOCULANTES PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE DESHIDRATACIÓN Y FILTRACIÓN

Tatiana S. Gadelha¹, Afrânio A. G. Gonçalves¹, Silvia C. A. França¹

¹Coordination of Mineral Processes, CETEM - Centre for Mineral Technology
Av. Pedro Calmon, 900. Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brazil, 21941-908.
Tel: +55 (21) 3865-7273, email: sfranca@cetem.gov.br.

RESUMEN

Los relaves mineros que se desechan en forma de pulpa generalmente tienen grandes cantidades de agua y su reutilización en el proceso, a través de operaciones de recuperación de agua más eficientes es importante para la implementación de proyectos de menor impacto ambiental. Este estudio tiene como objetivo evaluar el desempeño de dos polímeros floculantes comerciales en la deshidratación y filtración de residuos provenientes de una planta de beneficio del mineral sulfuro de níquel. Se estudiaron pulpas con concentraciones iniciales de sólidos del 10% y floculantes poliméricos en dosis de 200 g/t. Los ensayos de floculación y sedimentación se realizaron en un equipo *jar test* y los de filtración en un equipo FiltratestTM trabajando con o sin presión y con caídas de presión (ΔP) de 4 y 6 bar. La eficiencia del proceso se midió por medio de la velocidad de filtración, la resistencia de la torta y el porcentaje de recuperación de agua. Los resultados mostraron que la combinación de las operaciones de sedimentación y de filtración permite hasta un 74% de recuperación de agua a partir de residuos posibilitando la reutilización de esta agua en el proceso; además, el uso de floculantes poliméricos como adyuvantes de deshidratación durante la filtración es un camino prometedor en la eliminación de agua de relaves mineros.

Palavras-chave: Relaves Minerales; Floculación; Filtración; Reutilización del agua.

ABSTRACT

Mining tailings disposed as pulp generally have large amounts of water and reusing it in the process through efficient dewatering operations is of high importance for the implementation of lower environmental impact designs. This study aims to evaluate the performance of two commercial polymeric flocculants in dewatering and filtering of tailings of a nickel sulphide ore beneficiation plant. Slurries with initial solids concentrations of 10% and polymer flocculants at dosages of 200 g/t were studied. The flocculation and sedimentation tests were performed on a jar test equipment and filtration tests were run in a FiltratestTM equipment using pressure filtration with or without pressing, and pressure drop (ΔP) of 4 and 6 bar. The process efficiency was measured by means of filtration rate, cake resistance and water recovery. The results showed that thickening combined with filtration promoted up to 74% water recovery from tailings and enable to reuse this water in the process; moreover, the use of polymeric flocculants as a dewatering aid in the filtration is a promising way in removing water from mineral tailings.

Keywords: Mineral tailings; Flocculation; Filtration; Water recovery.

INTRODUCTION

Water is a scarce resource for ore processing plants in many parts of the world. The high cost of water increases the ore processing costs, making not practicable its use. Tailings disposed as a water-based slurry have large amounts of water. Thus, reuse through more efficient dewatering operations is of great importance for the implementation of projects with lower impact to the environment.

The aggregation of fine particles is an option used in solid-liquid separation operations, however fine suspended solids require a long time to settle and demand large areas for the construction of dams. This can be enhanced by the formation of stable particles networks (gels). Such structures imprison a significant volume of water that is not available for reuse. In this context, the use of coagulants or flocculants polymers which physically forms bridges between two or more particles, uniting them into random, loose and porous three dimensional structures - the flocs - is indispensable [1].

Cake-forming filtration is an additional unit operation used in dewatering plants in the resulting solid product - cake - with high solids percentage can be more easily transported or disposed [2] and the filtrate reused as process water.

During filtration, the filtrate flow depends on the pressure drop, resistivity of the filter medium and cake specific resistance. The filtrate volumetric flow rate can be described by Equation 1:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu\alpha w}{2\Delta PA^2} V + \frac{\mu R_m}{\Delta PA} \quad (1)$$

Where, **V** is the volume of the filtrate (m³), **t** filtration time (s), **A** the filter area (m²), **ΔP** the pressure drop (Pa), **μ** viscosity of filtrate (Pa.s), **α** the specific cake resistance to filtration (m/kg), **w** fractional solids content per unit volume of liquid (kg/m³) and **R_m** specific resistance of the filter cake.

The plot t/V versus V (Equation1) generates a straight line, where a gives the slope and b gives the intercept from the plot t/V versus V . Then, the Equation 1 can be rewritten as follows:

$$\frac{t}{V} = aV + b, \quad \text{with} \quad a = \frac{\mu\alpha w}{2\Delta PA^2} \quad \text{and} \quad b = \frac{\mu R_m}{\Delta PA} \quad (2a, 2b \text{ e } 2c)$$

This study aims to evaluate the filtration process with and without squeezing to dewater a nickel ore tailing aimed at the production of tailings concentrate with high solids content. The performance of the polymers was evaluated based on the water recovery reached in the filtration process.

METHODOLOGY

Material

The nickel tailing sample was provided by a beneficiation plant, in Southeastern Brazil. 40 kg sample was dried to facilitate the disaggregation (-149 μm) of the material and removing moisture. The sample was splitted in 100 grams aliquots for the laboratory tests.

Sedimentation tests

In this study, the slurry was flocculated with commercial anionic polymers R and H used as polymer solution to 0.5 g/L, at a dosage of 200 g/t. Sedimentation tests were performed in jar

test machine with slurries previously prepared and added to the equipment. After a stirring time of 3 minutes at 300 rpm, the flocculant was added to the pulp in natural pH of 6.8. The pulp was conditioned for 1 minute at 300 rpm (intensive mixing) to allow the contact among particles and polymer and 2 minutes at 150 rpm, to the growth of flocs. After this period, stirring was stopped and the pulp was allowed to settle for 1 hour.

Filtration

After sedimentation, the supernatant liquid was siphoned in order to obtain a sediment with 60% solids, being subjected to shear in jar test for 1 minute at 300 rpm, aiming to release the water trapped in the structure of the flocs before filtration. The Figure 1 shows flowchart of the methodology used in this work.

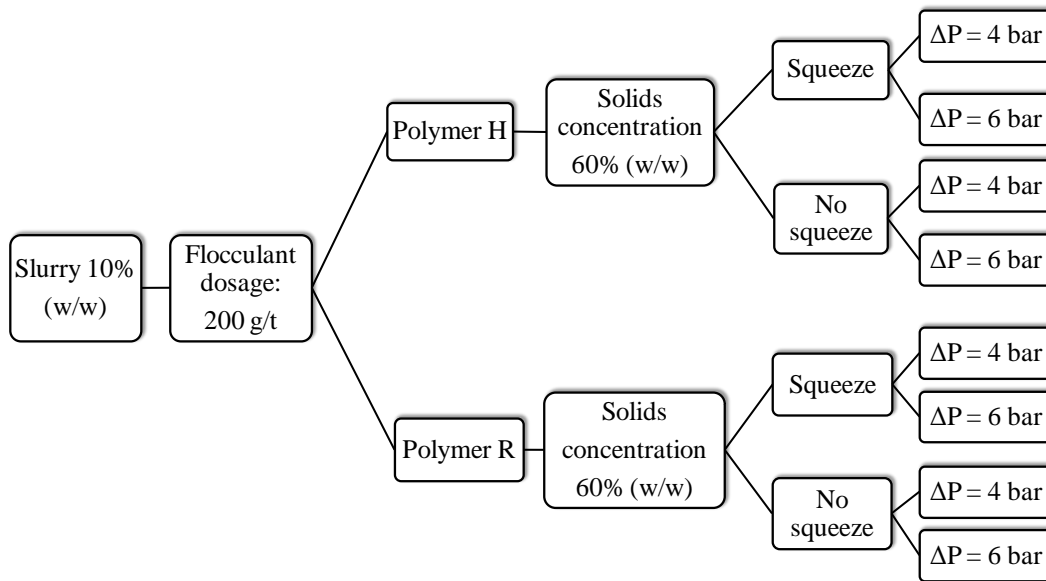


Figure 1: Methodology used in the filtration process for thickened slurry

The filtration tests were performed at a Filtratest™ equipment (BOKELA) with a filtration area of 19.63 cm². It was used a filter cloth of polypropylene multifilament thread, with air permeability 1,5-5 m³/min/m². The cake formation time (t₁) is recorded when the film of water in the cake surface disappears. The cake dewatering time (t₂) was assumed as 120 seconds for all tests. Figure 2 shows the device where it is formed cake and which serves to promote the press.



Figure 2: Cake pressing apparatus.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of filtration rate as function of filtrate volume for pulps flocculated with R and H are shown in Figure 3.

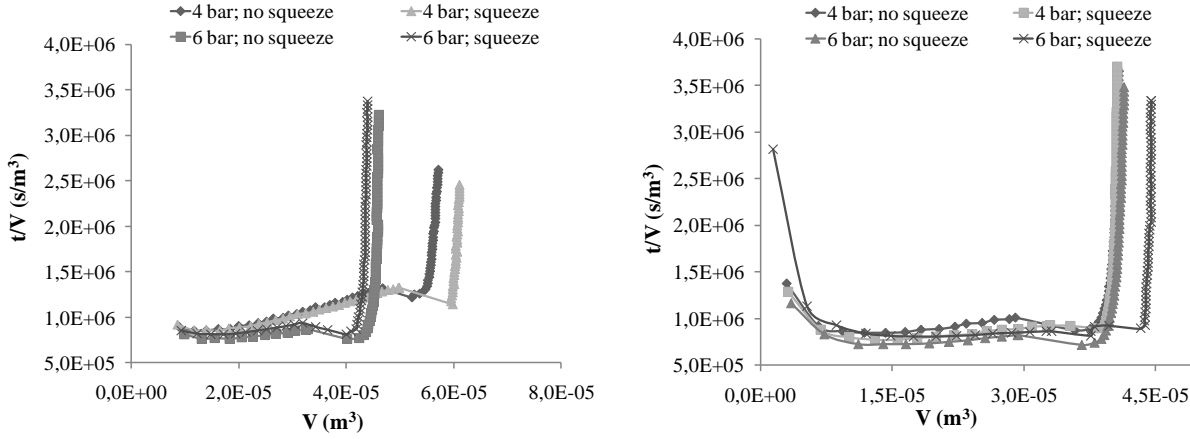


Figure 3: t/V versus V to (a) R; (b) H.

The Figure 3 shows that is possible to split the filtering into three regions, as described in [3]: (i) the start of filtration, when a large volume of filtrate flows through the filter media in a short period of time; (ii) linear increase of t/V as function of V ; (iii) after the disappearance of the liquid film on the cake surface, there is a rapid reduction in the ratio t/V , indicating the beginning of the cake dewatering, with the discharge of air through the pores of the cake; in (iv) there is a decrease of the filtrate volume with time, making the final volume of filtrate constant. Thus, the term t/V of the Equation 1 tends to $+\infty$ and $t/V \cong \text{constant}$. Then, in the step of cake dewatering the filter medium resistance is zero. Thus, in the region (iii):

$$\frac{t}{V} = aV \text{ and } b \cong 0 \Rightarrow R_m \cong 0 \quad (3)$$

The specific cake resistance is a measure of the resistance to the cake formation, with a parameter used to evaluate the capacity and filtration rate. The higher the resistance, the lower the filtration capacity. This magnitude varies with the pressure drop (ΔP) to compressible cakes. In the calculations of the filtering process it is necessary to relate α and ΔP by the empirical formulas. The Equation 4 has been generally used for moderately compressible cakes [4, 5, 6].

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^n \quad (4)$$

Where α_0 is the specific cake resistance to filtration at constant pressure and n is the compressibility factor of the cake, which is constant at moderate pressures.

The influence of the pressure in the cake formed is presented in Table 1, which shows the values of α and R_m for experiments with and without pressing, at $\Delta P = 4$ and 6 bar.

Table 1: Values of α and R_m

ΔP (bar)	Filtration details	Time	Flocculant polymer			
			R		H	
			α (m/kg)	R_m (m ⁻¹)	α (m/kg)	R_m (m ⁻¹)
4	No squeeze	t ₁	5,33×10 ¹⁸	4.67×10 ⁷	5,33×10 ¹⁸	5.26×10 ⁷
		t ₂	2,13×10 ²⁰	0	3,20×10 ²⁰	0
	Squeeze	t ₁	5,33×10 ¹⁸	4.71×10 ⁷	4,27×10 ¹⁸	5.03×10 ⁷
		t ₂	3,20×10 ²⁰	0	4,27×10 ²⁰	0
6	No squeeze	t ₁	9,60×10 ¹⁸	8.01×10 ⁷	6,00×10 ¹⁸	6.84×10 ⁷
		t ₂	1,20×10 ²¹	0	8,40×10 ²⁰	0
	Squeeze	t ₁	9,60×10 ¹⁸	7.91×10 ⁷	6.00 ×10 ¹⁸	8.52×10 ⁷
		t ₂	1,20×10 ²¹	0	2,40×10 ²¹	0

t₁: cake formation time; t₂: time of dewatering cake

For the filtration tests at $\Delta P = 4$ bar, it can be seen that the cake resistivity at t₁ presents the same value when the filtration is carried out in both ways with and without pressing. For the time interval t₂, it was noticed an increase in the cake resistance, certainly due to the squeeze effect; besides, polymer H promoted a greater cake resistance to compression than polymer R. In the filtration tests at $\Delta P = 6$ bar, polymer R promoted the same value of cake specific resistance to filtration with or without squeezing, indicating that this pressure drop is sufficient to package the maximum aggregate particles without the need of extra pressing. The cake treated with polymer H allowed a higher compression rate after squeezing, as can be seen by the difference in the values of cake specific resistance. As observed in Equation 1 and by R_m values (Table 1), the filter medium resistance is directly proportional to the ΔP increase during t₁. For t₂, R_m is equal to zero as shown in Equation 4.

Figure 4 shows the results of the filtrate recovery obtained in the filtration stage, with and without squeeze.

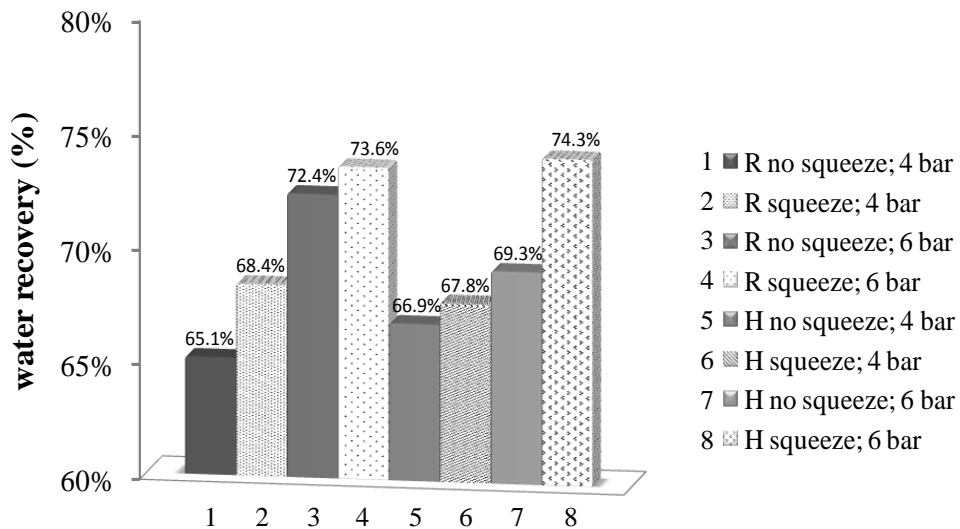


Figure 4: Filtrate recovery under different pressing conditions.

It can be seen that there is an increasing filtrate recovery with the increase of the pressure in the filter; besides, it is possible to enhance this recovery with the application of additional press (squeezing). Importantly, the increase in viscosity of the pulp, due to the use of flocculant polymers also improves the dewatering operations, making an efficient water withdrawal possible only with extra pressing.

Based in the Figure 5, the filtration plus squeezing was more efficient to polymer R at $\Delta P = 4$ bar and for polymer H, at $\Delta P = 6$ bar, compared to the regular filtration, with 3.3% and 5% increasing in water recovery, respectively.

The results indicate that the polymer H has probably a higher molar mass than the polymer R, which could be confirmed visually by the flocs size. Besides, the specific cake resistance is smaller, leading to the thesis that the flocculant H has a longer polymer chain, more difficult to be broken during the shear process previously to filtration.

The best values for filtrate recovery (up to 74%) were obtained by using the polymer H and filtration plus squeezing at $\Delta P = 6$ bar. These results indicate the possibility of disposal of treated tailings (cake) by dry stacking that can satisfy regulators. In this case, the arrangement is considered safe and the residue can be obtained with characteristics which makes possible the provision as a non hazardous material [7].

CONCLUSION

In this study it was possible to emphasize the importance of two aspects: the use of mechanical pressure of flocculated sediments under the same shear conditions in order to maximize the dewatering process and the influence of polymer addition and pressure on the cake specific resistance.

The results indicate that to $\Delta P=6$ bar, the polymer R promotes a higher specific cake resistance, probably due to the flocs breakage after shear process previous to filtration, making more difficult the water removal. It was possible to reach up to 70% water recovery for both polymers for a filtration+squeezing operation at $\Delta P=6$ bar. These results suggest the possibility of disposal of low humidity solids (cake) into filtered dry stack tailings storage facilities, an environmentally friendly disposal model.

REFERENCES

1. Wang, C., Harbottle, D., Liu, Q., Xu, Z.. "Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice". Minerals Engineering. 58, 113-131. 2014.
2. Qi, Y., Thapa1, K.B., Hoadley, A.F.A. "Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review". Chemical Engineering Journal. 58, 373-384. 2011.
3. Gadelha, T. S.; França, S. C. A.. "Polymer assessment for dewatering and filtration of nickel ore tailings". Proceedings of 4th Enviromine. 15ENV C0505. Lima, Peru. 2015.
4. Foust, A. S.; Clump, C.W.; Wenzel, L.A. "Princípios das Operações Unitárias". Editorial LTC. 1982.
5. Iritani, E.; Katagiri, N.; Kanetake, S. "Determination of cake filtration characteristics of dilute suspension of bentonite from various filtration tests". Separation and Purification Technology. 92, 143–151. 2012.
6. Xu, Y.; Dabrosa, T.; Kan, J. "Filterability of oil sands tailings". Process Safety and Environment Protection. 86, 268–276. 2008.
7. Nery, K. D. "Caracterização geotécnica e avaliação da compactação de um resíduo da produção de alumina (lama vermelha) desaguado por filtro prensa". Dissertação de Mestrado, UFMG/Brasil. 2013.

INORGANIC WASTE RECUPERATION FOR CONSTRUCTION MATERIAL

RESIDUO INORGANICO RECUPERADO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCION

Marilena Gamarra Lefter¹, Luisa González¹, Laura Almazán¹

¹Facultad de Ingeniería-Consejo de Investigación UNSa. Av Bolivia 5150, Salta, Argentina
lefterm@unsa.edu.ar

ABSTRACT

The aim of this work is to study some aspects of the physical properties of ceramics fabricated using borax industry residue. Boron effect on sinterability was investigated in this paper.

Two series of glass-ceramic composites were prepared from borax industry residue and kaolin clay at a sintering temperature of 950°C.

Mullite is the only stable crystalline phase in the aluminosilicate system; its chemical composition ranges from $3 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2$ to $2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Mullite is a promising material for both conventional and advanced ceramic applications due to low density, high refractoriness, low creep rate, low thermal expansion, low thermal conductivity, good thermal and chemical stability; all properties improved when boron oxide was added. Boron addition leads to formation of a vitreous phase at lower temperature.

RX, IR spectra, porosimetry studies were carried out in order to characterize boron free samples and boron containing samples.

The results of this work show the effect of boron on sinterability, as expected for a material with good physic-mechanical properties.

Keywords: borax, waste, aggregate, concrete.

RESUMEN

La finalidad de este trabajo es de estudiar algunos aspectos de propiedades físicas de cerámicos fabricados con residuo de industria boratera.

Se prepararon dos series de compósitos vitrocerámicos usando residuo de planta boratera y arcilla a una temperatura de sinterización de 950°C donde la mullita es la única fase cristalina estable en sistemas de aluminosilicatos. Su composición varía entre $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. La mullita es un material prometedor para cerámicos tradicionales y materiales de aplicación avanzada debido a la baja densidad, alto índice de refracción baja retracción, baja expansión térmica, baja conductividad térmica, buena estabilidad térmica y química, todas propiedades que aumentan cuando se agrega óxido de boro. El agregado de boro favorece la formación de fase vítrea a baja temperatura.

Para caracterizar las piezas cerámicas con y sin agregado de boro se realizaron ensayos de RX, IR, porosidad y se demuestra el efecto del boro en la sinterización, con la consecuente mejora en las propiedades fisicomecánicas.

Palabras clave: bórax, residuos, agregado, concreto.

INTRODUCTION

Contamination of ground water resources and soil has been one of the major environmental concerns during the past few decades due to its effects on public health. Management of contaminated groundwater resources has been a difficult challenge because of the limited

measures that can be applied to remediate a large number of contaminated sites. Boron concentration of surface and ground waters in Lerma Valley, Salta, Argentina, where several factories produce boric acid and sodium tetraborate has abnormally high values [1]. The climate is high altitude sub-tropical with dry season, so that agriculture is dependent on irrigation with water from rivers as well as with groundwater.

Industry development has caused the amounts of waste materials to be on the increase. The sludge they produce still contains variable amounts of boron. It seems obvious that proper management of these materials is necessary. Renewed interest in recyclability and environment sustainability has arisen in the last few years. Environmental legislation increases the pressure on manufacturers of materials and end-products, urging them to consider the environmental impact of their products at all stages of their life cycle, including recycling and ultimate disposal.

Life Cycle Assessment (LCA) and Risk Assessment (RA) are two different tools in environmental management. Risk Assessment (RA) of chemicals is an environmental management tool used to assess the risk of specific chemicals, which are harmful to man or to environment under certain circumstances. Life Cycle Assessment (LCA) or environmental assessment of products is another environmental management tool that gains more and more ground, and which is often thought of as universal due to its fundamental philosophy. Within the product area, its aim is to reduce the environmental impacts of products during their entire life cycle. In spite of a fairly successful regulation of local environmental impacts via the source and environment-oriented effort, society's resource and energy consumption and waste production are increasing. A specific strength of LCA is that it includes assessment of the products' contribution to all types of environmental impacts as well as the use of resources [2, 3, 4]. This environmental issue has recently generated considerable interest in the development of composite materials [5].

A series of glass-ceramic materials were developed on the basis of waste materials. Starting from the use of conventional and non conventional raw materials, several series of ceramic bodies were formulated for vitrified ceramic tiles obtaining vitrification curves, water absorption and linear shrinkage as a function of temperature as well as mineralogical and microstructural alterations due to the firing process. Starting from different types of raw materials, it is possible to obtain ceramic bodies and to decrease maximum firing temperature [6, 7, 8].

Studies were made on the mechanochemical reaction of the system from the viewpoint of elucidating how solid state reactions occur and propagate from the contact boundary of dissimilar solids. Were shown a number of similar reactions leading to heterobridging bonds (HBBs) or heterometalloxane bonds (HMBs) when two dissimilar atoms are connected by an oxygen atom serving as a hinge [9].

B_2O_3 has been found to be a useful fluxing agent to densify the $MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (MCAS) composite glass powders. The temperature needed to fully densify MCAS decreases with the increase of B_2O_3 . MCAS glass powders were used as precursors to prepare dense ceramics and develop its sintering characteristics at less than $1000^\circ C$ [10]. Because of the low melting point of B_2O_3 , the procedure of sintering would be a reactive liquid phase sintering process, much easier densification and crystallization of quartz and mullite is evidenced. Anorthite ceramics were fabricated by using kaolinite, calcite, and quartz with addition of boron oxide without need of very fine particles at a sintering temperature of $950^\circ C$.

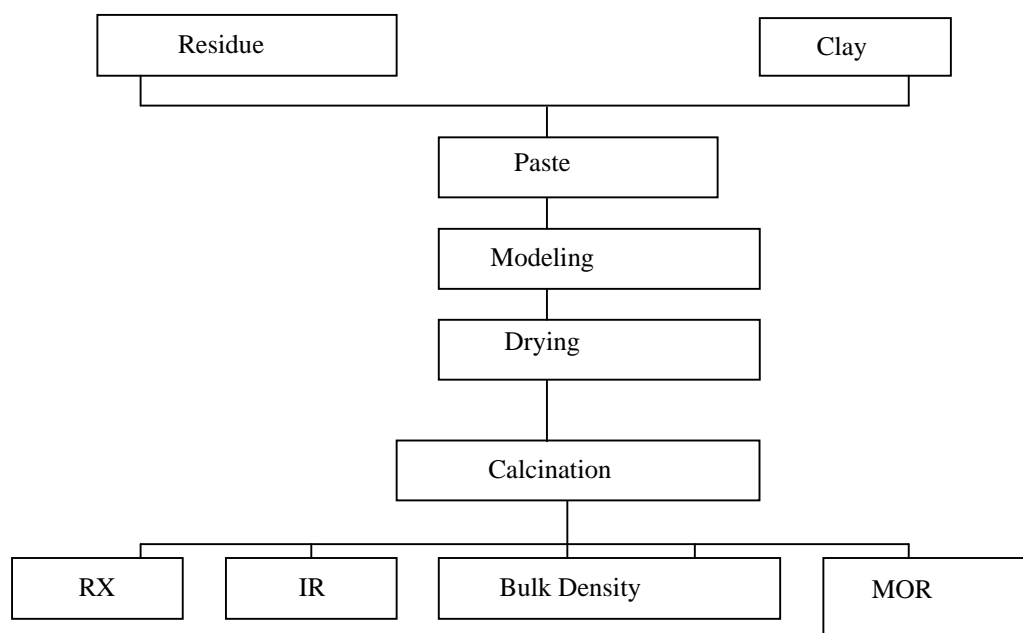
MATERIAL AND METHODS

As a fundamental raw material, sludge, containing B_2O_3 , as sodium tetraborate, calcium and magnesium metaborate, from borate industry were used. Ceramic pieces were obtained using sludge from local borate industry and commercially available kaolin type clay. The chemical composition of the crude material is shown in Table N° 1.

Table N° 1: Samples composition in % oxides

Sample	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
a 0 % res		52,40	19,56	4,50	2,00	1,5	10,62	2,50
b 40%res	6,40	41,00	10,00	6,20	7,20	2,5	15,20	4,20
c 60%res	9,20	40,00	11,20	6,80	8,00	2,8	16,60	4,40

The raw material mixed in 0%, 40%, 60% residue relation to clay was mixed in a planetary model mixer, molded in 10×7×1 cm pieces, dry at room temperature for two days, for 24 hours at 60°C, for 24 hours at 100°C in a temperature controlled oven, then the pieces were heated up to 950°C by increasing steps of 100°C each, with one hour at the final temperature. The flow sheet for obtaining and characterization of the glass ceramic material is:



Chemical analyses used were: gravimetric method for Si; atomic absorption spectrophotometry in a Shimadzu-AA-6500F for Al, Fe, Ca, Mg, Na, K; UV-Visible spectrophotometry in a Spectronic 401, for boron with azomethine H method [11].

Structural characteristics were determined by X-Ray diffraction in a RIGAKU DENKI D/Max II-C using Cu K α radiation, Ni filter, 1° receiving and divergence slits and 0.15 mm dispersion slit. The scanning rate was 2°/min and the sample path 0.02°.

IR spectra were obtained in a FT-IR Bruker IFS 88 spectrophotometer.

The density of the green and sintered compacts was determined by Archimedes' method.

Porosity values were obtained using a Hg absorption porosimeter.

RESULTS AND DISCUSSION

The crystalline phases were determined by X-ray diffraction The X-ray diffraction patterns of

ceramic pieces with different amounts of B_2O_3 addition, isothermally treated at $950^\circ C$ are shown in fig. 1. Boron free samples had partially densified, the liquid-phase sintering process effect of B_2O_3 was pronounced because the crystallization rates of quartz increased with the amount of B_2O_3 in the sample. No borate mineral was detected.

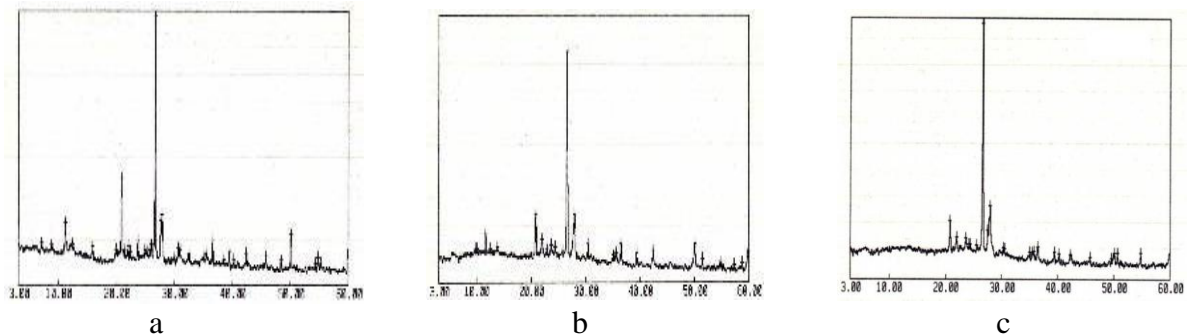


Fig. 1 X-ray diffraction patterns: a-boron free; b-40% residue; c-60% residue.

The IR spectra fig. N° 2, of the samples calcined at temperatures $950^\circ C$ indicate the structural evolution during mullitization showing a very broad band without fine structure in the 400-900 region. During heat treatment removal of the hydroxyl groups and of the organics is expected. The removal of OH-groups in the sample results in an increase in Al-O-Al and Si-O-Si linkages. In addition to these, the two hydroxides can condense together resulting in a Al-O-Si linkage and B-O-Si linkages are also present Fig. 2 (b) and (c). The existence of nanostructured Al_2O_3 , SiO_2 and $Al_2O_3-SiO_2$ agglomeration in the amorphous state was predicted by the absence of fine structure in the $400-900\text{ cm}^{-1}$.

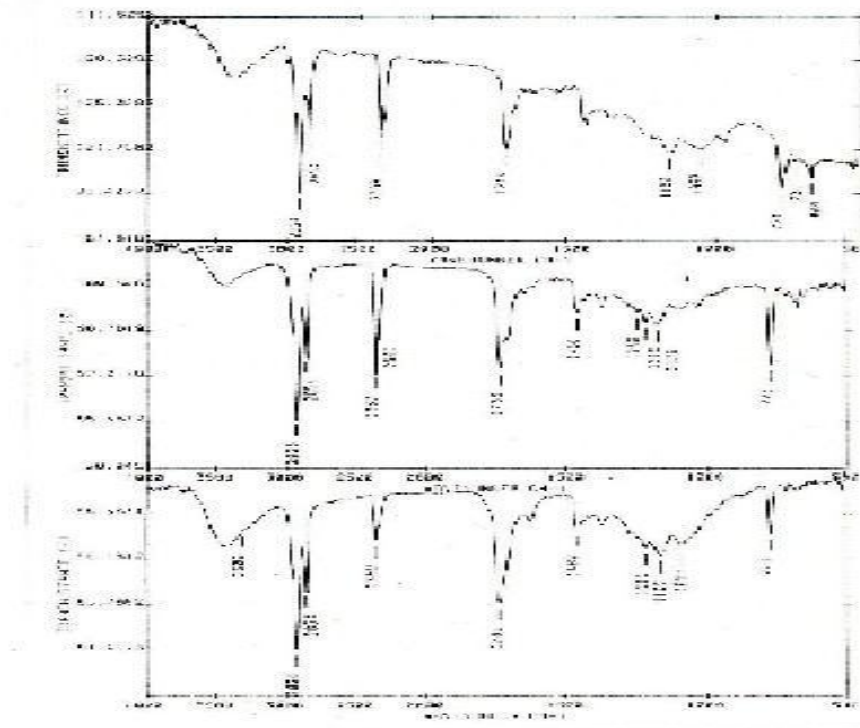


Fig. 2. IR spectra: (a) boron free, (b) 40% residue, (c) 60% residue

Table N° 2 shows a MOR increase with boron amount, a strong glass phase was formed in the structure and crystalline particles were united and porosity reduced.

Table 2. Physical properties

Sample	Bulk density	Mineral phases	MOR	Aparent porosity
a 0% res	1.64 g/cm ³	quartz, illite	83 Kg/cm ²	0,54
b 40% res	2.63 g/cm ³	quartz, feldspars	146 Kg/cm ²	0,24
c 60% res	3.45 g/cm ³	quartz, mullite	175 Kg/cm ²	0,15

CONCLUSIONS

The sintering density increases with the addition of B₂O₃. Analysis showed that the influence of the phases on mechanical strength is related with boron amount, being superior as boron amount increase.

These parameters are good values for a ceramic material. The developed compositions of the ceramics on the basis of a residue are fully qualified for immobilization of boron. This work has demonstrated the suitable conditions for using borate industry residue as a clay additive to produce an engineering quality of brick.

REFERENCES

1. Lomniczi I.; Musso H. Assesment of Boron Concentration in Surface and Grounwaters in the Lerma and Calchaqui Valleys (Province of Salta, Argentina), *Anales de la Asocoacion Quimica Argentina*, vol. 85, N° 5/6, 283-293. 1997.
2. Olsen, S.I.; Cristense, R.M.; Haushild, M.; pedersen, F.; Larsen,H.F.; Teslev, J.”Life cycle impact assesment and risk assesment of chemicals”, *Environmental Impact Assesment Review*, 21-4, 385-404.2001.
3. Bailie, C. Eco-Composites, *Composites Science and Technology*, vol. 63, Issue 9, 1223-1224. 2003.
4. Khadam, I.M.; Kaluarachi, J.J. “Multi criteria decision analysis with probabilistic risk assesment for the management of contaminated grounwater” *Environmental Impact Assesment Review*, 23-6, 683-721. 2003.
5. Coimbra, M.A.; Santos, W.N.; Morelli, M.R. Recuperacao de residuos inorgánicos para a construcao civil, *Ceramica*, vol. 48 n° 306. 2002.
6. Herman, D. “Glass and glass-ceramic binder obtained from waste materialfor binding alundum abrasive grains into grinding wheels”, *Ceramics International*, 24-7, 515-520.1998.
7. Sanchez-Muñoz, L.; Cava da S, S.; Oaskocimas, C.A.; Cerisuelo, E.; Longo, E.; Carda, J. B. “Influece of raw materials composition on the vitrification process of ceramic tiles”, *Ceramica* 48-307. 2002.
8. Weng, C.H.; Lin, D.F.; Chiang, P.C. “Utilization of sludge as brick materials”, *Advances in Environmental Research*, vol.7 679-685. 2003.
9. Senna, M. recent development of materials design through a mechanochemical route, *International Journal of Inorganic materials*, vol 3, Issue 6, 509-514.2001.
10. Yang C. F. and Cheng C. M. The Influence of B₂O₃ on the sintering of MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ composite glass powder. *Ceramics International* Volume 25, Issue 4, 383-387. 1999.

11. Harris C. D. *Cuantitative Chemical Analysis*, Editorial Group Iberoamerica, Mexico. 1992.

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y TEXTURAL DE UNA BENTONITA Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTE **PHYSICOCHEMICAL AND TEXTURAL CHARACTERIZATION OF A BENTONITE AND ITS APPLICATION AS ADSORBENT**

Garay Romero, L.¹, Vidal Treber, J.¹, Amaya, G.¹, Marchevsky, E.^{1/2}, Marchevsky, N.^{1/2}, Barroso Quiroga, M.M.^{1*}

¹Departamento de Minería, FCFMyN, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera, (5700), San Luis, Argentina.

²INQUISAL-CONICET. Chacabuco y Pedernera, (5700), San Luis, Argentina.

Tel. +54 266 4423370 int. 6131.

*e-mail: mbquiroga@unsl.edu.ar

RESUMEN

La bentonita es una arcilla compuesta fundamentalmente por minerales del grupo de las esmectitas. Posee alta capacidad de intercambio iónico, y numerosos estudios demuestran su eficiencia como adsorbente de especies metálicas. La adsorción aplicada a la remoción de metales pesados de aguas contaminadas es una tecnología prometedora, aunque es condición *sine qua non* poder contar con una completa caracterización del material adsorbente, y así, relacionar las características fisicoquímicas-texturales con el desempeño en la adsorción del catión de interés.

En este trabajo se realizó la caracterización fisicoquímica de una muestra de arcilla bentonítica. Posteriormente, se llevaron a cabo ensayos en *batch* para evaluar su capacidad para la remoción de As a partir de soluciones sintéticas. La variable estudiada fue la concentración inicial de As (0,45; 2,7; 4,5; 45 y 90 ppm), para un tiempo de contacto de 24 horas. El análisis químico efectuado a la bentonita reportó concentraciones similares a las informadas para arcillas esmectíticas. El estudio de su estructura cristalina por DRX permitió determinar que la fase mayoritaria estaba compuesta por montmorillonita. Los espectros de FTIR presentaron bandas características de una esmectita con alto contenido de Al en la capa octaédrica. Se analizó la evolución de la estructura con la temperatura por TG-DTG, y se calculó su área superficial específica por el método BET (8,81 m²/g). En los ensayos de adsorción, todos los sistemas evaluados alcanzaron remociones por encima del 66%, sugiriendo que la bentonita podría ser usada como adsorbente en los procesos de remoción de As de aguas contaminadas.

Palabras Clave: bentonita, caracterización, adsorción, arsénico

ABSTRACT

Bentonite is clay composed mainly by the smectite group minerals. It has high ion exchange capacity, and numerous studies have shown its efficiency as metal adsorbent. Adsorption applied to the removal of heavy metals from contaminated water is a promising technology, but it is *sine qua non* to have a complete characterization of the adsorbent material, and thus relating the physicochemical and textural characteristics with the performance on the adsorption of the cation of interest.

In this paper the characterization of bentonite clay was done. *Batch* adsorption tests were performed to evaluate arsenic removal capability at different initial concentrations of As in synthetic solution. Arsenic initial concentration was studied (0.45; 2.7; 4.5; 45 and 90 ppm)

for a contact time of 24 hours. The chemical analysis reported similar concentrations as those reported for smectite clays. The crystalline structure was studied by XRD, and montmorillonite was the principal phase. FTIR spectra showed bands characteristic of a smectite with high Al-content in the octahedral layer. The evolution of the structure with temperature was analyzed by TGA-DTA, and BET specific surface area was calculated (8.81 m²/g). In adsorption tests, all systems reached above 66% arsenic removal suggesting that the bentonite could be used as adsorbent in the process of removal of As contaminated water.

Keywords: bentonite, characterization, adsorption, arsenic

INTRODUCCIÓN

Las arcillas naturales son rocas sedimentarias compuestas por un número limitado de minerales. Desde el punto de vista químico, están formadas mayoritariamente por aluminosilicatos, hierro y magnesio; aunque también contienen un cierto porcentaje de elementos alcalinos y alcalinos térreos [1]. Una arcilla puede estar formada por un tipo de mineral (como los filosilicatos) o por una mezcla de éstos. Las esmectitas son un tipo de filosilicato, cuya unidad estructural se denomina 2:1; lo cual significa que posee dos capas tetraédricas (una de ellas invertida) y una octaédrica. El nombre mineralógico de la roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas es bentonita [1,2].

Las arcillas encuentran aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas. Numerosos estudios demuestran la eficiencia de los minerales arcillosos 2:1 como adsorbente de especies metálicas y metaloides tales como cromo, plomo, zinc, arsénico, entre otros. La eficacia de estos minerales para la remoción yace en lograr el equilibrio entre los iones en solución y sus sitios intercambiables [1].

La adsorción aplicada a la remoción de metales pesados de aguas contaminadas es una tecnología atractiva y prometedora por su simplicidad, economía, fácil manejo y operación, y capacidad de regeneración, con respecto a otros métodos [3]. La utilización de un adsorbente barato y fácilmente disponible en el proceso de adsorción posibilitaría que la eliminación de metales pesados de las aguas residuales sea una alternativa económicamente viable.

La completa caracterización del material adsorbente permitiría profundizar el estudio en los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción de cationes metálicos en solución, en este caso usando un material abundante como lo son las arcillas bentoníticas. En este trabajo se realizó la caracterización química y estructural de una bentonita; posteriormente se efectuaron ensayos de adsorción en *batch* para evaluar su capacidad de remoción de arsénico en aguas sintéticas.

EXPERIMENTAL

La muestra de bentonita utilizada en este trabajo proviene de un yacimiento ubicado al norte de Potosí, Bolivia, y fue gentilmente cedida por el Laboratorio de Sólidos Porosos (INFAP, UNSL-CONICET).

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos con un difractómetro Rigaku Geigerflex operado a 30 kV y 20 mA, utilizando una radiación Cu K α ($\lambda = 1,5405$ nm), y NaCl y cuarzo como estándares de calibración externos, con una velocidad de 5°/min en el rango comprendido entre 5-80°. Los patrones (PDF) de los espectros de DRX se adquirieron de la base de datos JCPDS.

La determinación del área superficial se realizó por fisisorción de N₂ a -196 °C utilizando un equipo Chembet 3000 (Quantachrome). 40 mg de muestra se desgasificaron en flujo de N₂ por 12 horas a 90 °C. Al finalizar el análisis, el área superficial específica fue calculada por el método BET.

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se realizó en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum RX1 en el rango de 4000-250 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , por la técnica de pastilla de KBr.

Se utilizó un equipo termogravimétrico Shimadzu TGA-51, para obtener las curvas de TGA-DTA. Las condiciones de medición fueron: velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de temperatura ambiente a 1000 $^{\circ}\text{C}$ y en atmósfera de aire utilizando un flujo de 50 ml/min .

Los ensayos en *batch* fueron realizados en frascos Erlenmeyers de 250 ml conteniendo 100 ml de una solución de arsénico de concentración conocida y 0,15 g de bentonita. Las variables estudiadas fueron la concentración inicial de arsénico (0,45; 2,7; 4,5; 45 y 90 ppm de As) y tiempo de contacto de 24 horas. Los frascos fueron mantenidos en agitación a 150 rpm en un agitador orbital a temperatura ambiente. Todos los sistemas se llevaron a cabo por duplicado. Las soluciones de As fueron preparadas a partir de arseniato de sodio dibásico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). El pH se midió en cada frasco al inicio y al final del ensayo. Al término del mismo, los sistemas fueron filtrados a través de papel de filtro banda negra y sobre los líquidos se realizó la determinación de As mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (Método Vasak-Sedivek).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición química elemental de esta bentonita [4] determinada por fluorescencia de rayos X posee valores dentro de los rangos reportados en la literatura para minerales del tipo de las esmectitas (16,16% Al; 3,53% Ca; 2,28% Fe; 0,34% K; 1,45% Mg; 0,12 % Mn; 3,61% Na; 0,05% P; 62,54% Si; 0,22% Ti; pérdidas por calcinación por gravimetría 15,42%) [5]. El área superficial específica BET de la bentonita es de $8,82 \pm 0,05 \text{ m}^2/\text{g}$.

El análisis del difractograma de DRX, Figura 1, correspondiente a la bentonita permite identificar las siguientes fases: montmorillonita (PDF 29-1498), saponita (PDF 29-1491), cuarzo (PDF 01-089-8935), illita (PDF 29-0911), alúmina (PDF 01-088-0107), óxido de calcio (01-085-0514) y óxido de potasio (PDF 10-0235). Las fases predominantes son montmorillonita y cuarzo.

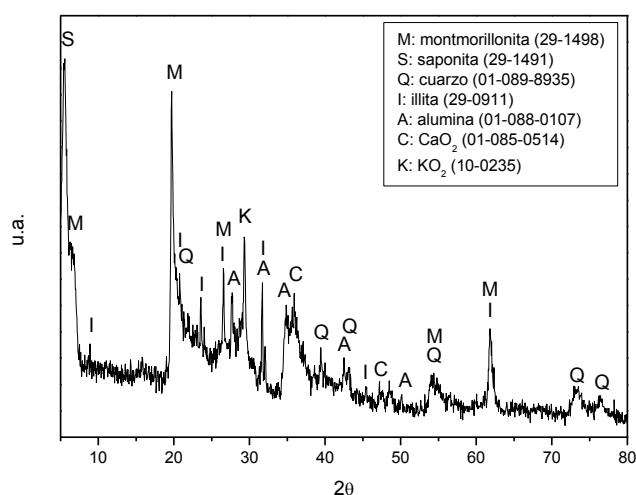


Figura 1. Difractograma de rayos X obtenido para la muestra de bentonita

El espectrograma de FTIR (Figura 2) presenta una primera zona de bandas entre 3750 y 3100 cm^{-1} , región característica de estiramientos del enlace O-H, donde la señal a 3628 cm^{-1} pertenece al estiramiento del enlace O-H estructural, en sitios Al_2OH estructurales de esmectitas dioctaédricas [6-8], es decir, de esmectitas o montmorillonitas ricas en aluminio.

La banda alrededor de 3448 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del enlace O-H en moléculas de agua adsorbidas, las cuales forman puentes de hidrógeno entre sí y con la superficie del sólido proporcionando un ensanchamiento de esta banda; mientras que en 1635 cm^{-1} , aparecen las flexiones de dicho enlace del agua [6,8]. Existe una segunda zona de bandas que corresponde al intervalo entre 1750 cm^{-1} y 250 cm^{-1} , en la cual se aprecia una señal a 1636 cm^{-1} característica de las deformaciones del enlace O-H del agua adsorbida. Las bandas a 1105 y 796 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones derivadas del estiramiento del enlace Si-O en la estructura del cuarzo. La intensa señal a 1026 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramientos del enlace Si-O en la estructura del mineral de arcilla. La deformación del enlace AlAlOH en la estructura del mineral de arcilla aparece en 923 cm^{-1} [6]. A 874 cm^{-1} se encuentra la vibración correspondiente a la deformación AlFeOH producto de las sustituciones isomórficas de Fe en la capa octaédrica del mineral arcilloso en estudio; mientras que, a 843 cm^{-1} se encuentra la vibración asociada a la flexión del grupo OH para AlMgOH [6]. Las vibraciones de deformación de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si se observan a 463 y 517 cm^{-1} , respectivamente [6]. La banda a 3628 cm^{-1} proporciona información valiosa sobre la naturaleza de los cationes predominantemente presentes en la capa octaédrica, y es típica de esmectitas con un alto contenido de Al en la capa octaédrica.

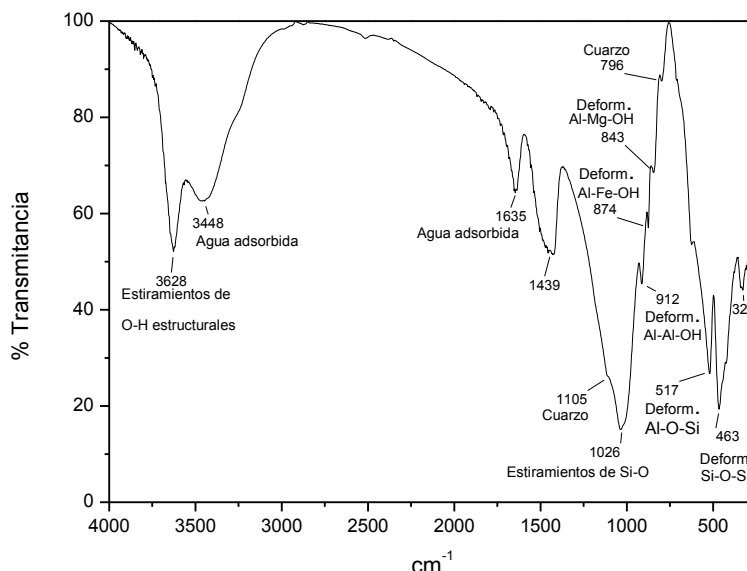


Figura 2. Espectrograma FTIR de la bentonita

Las curvas experimentales de los análisis termogravimétrico (TGA) y de diferencial termogravimétrico (DTA) de la bentonita para el intervalo de 24 a 1000 °C se representan en la Figura 3. Analizando la curva de DTA se deducen dos reacciones endotérmicas, la primera a aproximadamente 95 °C , con una pérdida del $7,15\%$ en peso, debida al agua que se encuentra adsorbida en la superficie de la arcilla. La segunda reacción se manifiesta en la gráfica a los 276 °C , con una pérdida de peso de $0,70\%$ ocasionada por la eliminación de agua de los espacios interlaminares [9]. Existe una tercera reacción asociada a la deshidroxilación de la capa, que se lleva a cabo en dos etapas, correspondientes a 589 y 653 °C , haciéndose evidente una pérdida del $5,42\%$ en peso del material. El comportamiento observado se condice con los reportados para bentonitas en literatura [5,10].

Los resultados obtenidos en los ensayos en *batch* muestran que los sistemas con concentraciones iniciales menores o iguales a $4,5\text{ ppm}$ de As alcanzaron valores de remoción entre $66-69\%$. Mientras que para los sistemas que fueron ensayados con concentraciones

iniciales superiores a 4,5 ppm de As se obtuvieron remociones mayores al 80%. La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para los ensayos con diferentes concentraciones iniciales de As. Se ha estudiado la remoción por adsorción para sistemas con Pb(II), Cd(II) y Zn(II) para esta misma bentonita, con resultados igualmente satisfactorios [4].

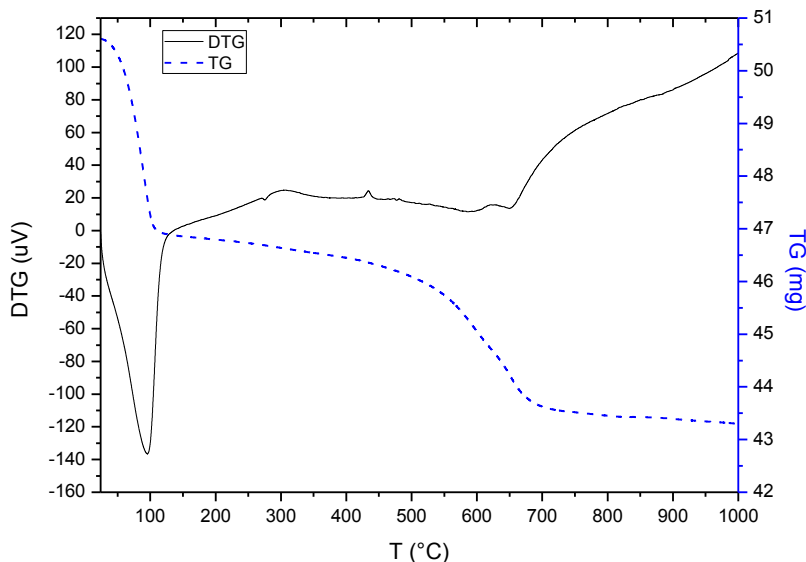


Figura 3. Curvas del análisis termogravimétrico TGA-DTA.

A medida que se incrementa la concentración inicial de As en solución, menor es el valor de pH inicial del sistema; este comportamiento está directamente relacionado con la disociación del arseniato dibásico que se utilizó para preparar la solución madre. En el rango de pH entre 7 y 11, la especie predominante en fase acuosa es el HAsO_4^- , es decir el arsénico pentavalente As(V) [13]. Asimismo, los sistemas mostraron un incremento en los valores de pH para las concentraciones iniciales de As estudiadas (Figura 5); a altas concentraciones iniciales (45 y 90 ppm) este aumento de pH se acentúa, lo que podría estar asociado a la retención de H^+ por la fracción de arcilla, pudiendo causar la formación de complejos o precipitación del metal [11,12].

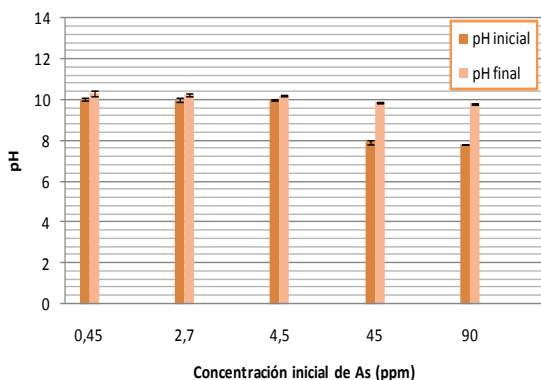


Figura 4. Porcentajes de remoción para diferentes concentraciones iniciales de As en las aguas sintéticas.

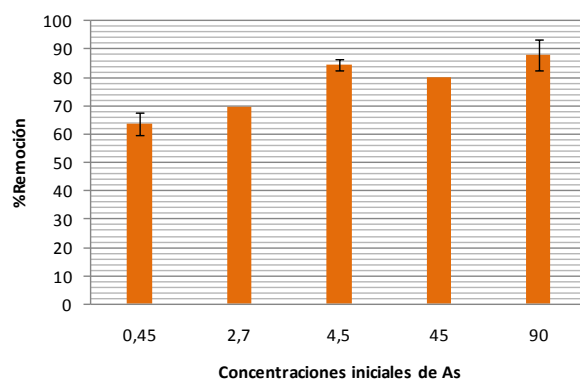


Figura 5. Variación de pH durante el proceso de adsorción.

CONCLUSIÓN

La caracterización integral de la bentonita permitió establecer que se trata de una arcilla esmectítica dioctaédrica rica en aluminio, cuya fase cristalina mayoritaria es la montmorillonita. La evolución de la muestra sometida a un análisis de TGA-DTA, posibilitó identificar tres eventos en el intervalo de temperatura estudiado: una pérdida de agua adsorbida en superficie; posteriormente, una pérdida de agua interlaminar; y la ruptura de la estructura por deshidroxilación, respectivamente.

En los ensayos en *batch*, se observó un aumento de pH durante el proceso de adsorción, que puede estar asociado con la retención de protones por la arcilla, pudiendo causar la formación de complejos o precipitación del metal. Todos los sistemas evaluados en los ensayos de adsorción alcanzaron remociones de As por encima del 66%. Estos resultados sugieren que la bentonita podría ser un adsorbente promisorio en los procesos de remoción de As de aguas naturales y/o efluentes contaminados.

REFERENCIAS

1. Velde, B. *Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence* (Vol. 40). Elsevier. 2000.
2. Pusch, R. *Bentonite clay. Environmental properties and applications*. CRC Press. 2015.
3. Salem, S., Salem, A., & Babaei, A. A. Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23, 154-162. 2015.
4. Villarroel-Rocha J. Desarrollo de adsorbentes basados en arcillas y fosfatos naturales para la remoción de Iones metálicos presentes en aguas. Tesis de Maestría en Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Orientación Físicoquímica de Superficies. Universidad Nacional de San Luis. 2012.
5. Carriazo, J., Molina, R., & Moreno, S. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química* 36(2), 213. 2007.
6. Madejova, J., & Komadel, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and clay minerals* 49(5), 410-432. 2001.
7. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy* 31(1), 1-10. 2003.
8. Yang, X., Zhu, H., Liu, J., Gao, X., Martens, W. N., Frost, R. L., & Yuan, Z. A mesoporous structure for efficient photocatalysts: Anatase nanocrystals attached to leached clay layers. *Microporous and Mesoporous Materials* 112(1), 32-44. 2008.
9. Sarikaya, Y., Önal, M., Baran, B., & Alemdaroğlu, T. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. *Clays and Clay Minerals* 48(5), 557-562. 2000.
10. Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar-Sahagún, G., Murrieta-Sánchez, H., & Salmón, M. Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista mexicana de ciencias geológicas* 25(1), 135-144. 2008.
11. Vidal Treber, J. *Remoción de arsénico de efluentes líquidos mediante adsorción, empleando un material de bajo costo*. Tesina de grado, Ingeniería en Minas. Universidad Nacional de San Luis. 2016.
12. Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 185(1), 391-397. 2005.
13. Henke, K. *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley & Sons. 2009.

CERÁMICO COMO PRODUCTO DE RESIDUO RECICLADO CLAY AS PRODUCT RECYCLED WASTE

Luisa Gonzalez¹ Marilena Gamarra Lefter¹, Laura Almazan¹

1 Facultad de Ingenieria-Consejo de Investigación UNSa Av. Bolivia 5150 Salta Argentina
lefterm@unsa.edu.ar

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es obtener material cerámico usando el residuo de planta boratera como componente principal de la pasta base. El uso del residuo para obtener materiales cerámicos por tratamiento térmico permite reducir la movilidad de los componentes tóxicos. Si bien el Boro es un micro nutriente esencial, el límite entre deficiencia y toxicidad es de solo unos ppm, de aquí la importancia de su inmovilización.

Se estudio el comportamiento de las piezas de ladrillo, obtenidas como producto de residuo reciclado a distintas temperaturas. Los aspectos analizados en este trabajo: porosidad aparente, absorción de agua, lixiviación indican que el residuo de plantas borateras que producen ácido bórico H_3BO_3 y tetraborato de sodio $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ puede ser usado como materia prima en la obtención de material cerámico para la construcción, quedando el Boro inmovilizado ya que por sus propiedades favorece la formación de la masa vítrea.

La sinterización del material sometido a tratamiento térmico y la inclusión del Boro en la fase vítrea indican que es una forma de inmovilizar este elemento en forma insoluble evitando su efecto contaminante. Se demuestra la factibilidad del uso de este residuo como materia prima.

Palabras clave: residuo, cerámico, reciclado.

ABSTRACT

The aim of this work was to demonstrate the possibility to obtain ceramic material using borate industry residue, as a method of thermal treatment for this kind of contaminant residue. Boron is an essential micronutrient with a narrow limit between toxicity and deficiency.

The behavior of ceramic tiles depending on thermal treatment was studied. Aspect as: apparent porosity, water absorption, lixiviation, indicate that the residue from boric acid H_3BO_3 and borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ borate industry can be used as a raw material and Boron immobilized due to his properties who favored the formation of the a vitreous insoluble phase.

Material sintered under the thermal treatment and Boron inclusion in vitreous phase as insoluble avoids the contaminant effect of this element. It is demonstrated the feasibility to use the residue as raw material.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

INTRODUCCION

La legislación ambiental y la demanda de un desarrollo sustentable presionan a las industrias a un mejor uso de los recursos naturales, el reciclado de los residuos y minimizar el impacto ambiental en todas las etapas de producción. Las exigencias crecientes con respecto a la descarga de residuos y efluentes contaminantes hacen que el desarrollo de procesos de purificación eficientes y económicos sea un tema actual de investigación de tecnología industrial. La gestión de residuos solidos debe ser sostenible tanto en términos medioambientales como en términos económicos [1].

El termino Estabilización y Solidificación, E / S, se usa para designar un conjunto de técnicas que emplean diferentes agentes con el fin de reducir la movilidad de los componentes tóxicos de un residuo. La Solidificación se refiere al tratamiento de residuos acuosos y lodos para convertirlo en solidos y supone una inmovilización de las sustancias peligrosas que contienen [2]. La E / S es una de las técnicas mas utilizada en el tratamiento de residuos industriales. Los materiales compuestos proveen una solución para la contaminación ambiental [3]. Los criterios de evaluación de resultados de los procesos de E / S implican la realización de ensayos físicos, como porosidad, absorción de agua y químicos como la lixiviación en diferentes agentes químicos.

Por su contenido en B, los barros de plantas industriales que producen ácido bórico H_3BO_3 ó bórax $Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$, constituyen una materia prima interesante para la obtención de un material cerámico sinterizado por liga vítrea [4]. A las temperaturas habituales de cocción existen importantes cantidades de fase liquida. al enfriar en parte cristaliza, pero la mayor parte queda como vidrio. El vidrio que se forma tiene varios efectos importantes para un material cerámico destinado a la construcción [5]: disminución ó eliminación de la porosidad, disminución del tamaño de los poros, consolidación del material, incremento de la densidad.

Los vidrios sódicos son blandos. La seguridad mecánica esta relacionada con bajos coeficientes de expansión térmica, lo que reducen las tensiones internas. Para obtener un silicato con una expansión térmica reducida es necesario reemplazar los metales alcalinos por boro o aluminio con lo que se aumenta la temperatura de ablandamiento del vidrio resultante [6]. En la practica se busca incrementar la formación de fase liquida mediante el agregado de álcalis, boratos, fluoruros que disminuyan la temperatura de fusión.

Las transformaciones físico-químicas que se producen durante el tratamiento térmico son fundamentalmente: sinterizado de las partículas con incremento de la densidad y eliminación de la porosidad, eliminación de gases aire, vapor de agua, CO_2 , SO_2 . Transformación de fases con sus correspondientes variaciones de volumen, crecimiento de cristales, formación de fase vítrea y recristalización parcial o total de la misma.

En el presente trabajo se estudian algunas propiedades físicas de los solidos E / S obtenidos empleando residuo solidos de planta boratera en combinación con arcilla, mediante tratamiento térmico. Se trata de un lodo proveniente de planta industrial que procesa el mineral Kernita para obtener bórax $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ ($5H_2O$ o anhidro).

El contenido de B_2O_3 y el carácter alcalino del residuo posibilita su uso en mezcla con arcilla tipo caolín para industria cerámica para obtener a una temperatura de 900 a 1100°C un material compacto de aspecto vítreo.

Como objetivo este trabajo se propone:

- Obtener un material cuyas características permitan que sea usado como material de construcción usando como materia prima un barro con alto contenido de boro soluble, que confiere las características especiales al material cerámico.
- Lograr que el boro, elemento contaminante en los barros residuales, quede de esta manera insoluble e inmovilizado, evitando que pueda fijarse en el suelo o llegar a las aguas subterráneas.

MATERIAL Y MÉTODOS

El material base para la obtención de vitro-cerámico es el residuo de planta boratera que produce bórax, un 50% y arcilla tipo caolín, un 50%. La composición química de la mezcla cruda se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición química de las mezclas analizadas

Muestra	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂
Arcilla : Residuo	8,25	25,40	1,85	4,50	8,10	45,00

La metodología de obtención y caracterización de las piezas cerámicas consta de los siguientes pasos:

1° A la mezcla sólida se agrega agua para obtener una pasta de consistencia adecuada. La masa se amasa en una mezcladora de tipo planetario.

2° Con la pasta obtenida se rellenan y se compactan moldes de 7×5×1 cm. En los moldes la pasta se seca al aire durante tres días. Se desmoldan y se secan en estufa 100°C durante 48 horas, luego se calcinan a 900°C, 1000°C y 1100°C durante dos horas.

3° El análisis microscópico se realizó con un microscopio ORTHOMAT-POL-LEITZ con luz polarizada por transmisión, con un objetivo de 2,5, un filtro CB 12, luz 100%, nicoles paralelos y un aumento de 2,5×12×1,5. La microestructura se analiza sobre preparados de 30μ de espesor [7].

4° Los ensayos de lixiviación se realizaron sobre 1 g de muestra de las piezas cerámicas obtenidas con: HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH 0,1M y 1 M se determinó la pérdida de peso y la concentración de B en la solución resultante.

5° Se midió la absorción de agua y porosidad aparente [8].

6° El Si se determinó por el método gravimétrico. Los elementos Al, Fe, Ca, Na, se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica usando un equipo SHIMADZU-AA-6500F, el B se determinó por espectrofotometría UV-Visible con un equipo SPECTRONIC 401 usando el método de la azometina-H [9].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inmovilización de boro

Los ensayos de lixiviación con soluciones de HCl, HNO₃, H₂SO₄ y NaOH de concentración 0,1M y 1 M seguida por la medida de peso y de la concentración de Boro soluble en la solución indican una menor pérdida de peso así como menor concentración de Boro para el cerámico sometido a un tratamiento térmico a mayor temperatura, 1100°C. La eliminación de poros grandes, la densificación del material cerámico así como la inmovilización del boro demuestran la posibilidad de obtener en las condiciones descritas un material cerámico. Los resultados se pueden apreciar en la Tabla 3 y Tabla 4.

Tabla 3: Concentración de Boro soluble en ppm después de tratamiento con agentes químicos

	HCl 0,1 M	HCl 1 M	HNO ₃ 0,1 M	HNO ₃ 1 M	H ₂ SO ₄ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 1 M	NaOH 0,1 M	NaOH 1 M
I 900°C	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,40
II 1000°C	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
III 1100°C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 4: Pérdida de peso en mg/100g después de tratamiento con agentes químicos

	HCl 0,1 M	HCl 1 M	HNO ₃ 0,1 M	HNO ₃ 1 M	H ₂ SO ₄ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 1 M	NaOH 0,1 M	NaOH 1 M
I 900°C	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
II 1000°C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
III 1100°C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

El aumento de la temperatura de cocción favorece la vitrificación con la consecuente inmovilización del Boro, que no se solubiliza al ser tratado con los agentes químicos usados, más agresivos que un agente natural.

Propiedades Físico-Mecánicas

Las propiedades físico-mecánicas analizadas: porosidad aparente, absorción de agua muestran dependencia con la temperatura del tratamiento térmico indicando una mayor disminución de la porosidad con el aumento de la temperatura de cocción como se puede ver en Tabla 5.

Tabla 5: Propiedades físico-mecánicas

Muestra	Porosidad aparente	Absorción de agua
I 900°C	0,43	0,15
II 1000°C	0,07	0,02
III 1100°C	0,05	0,02
IV Cerámico comercial	1,6	0,80

Análisis Microscópico

La diferencia de tratamiento térmico determina diferencias de micro estructura como consecuencia de las reacciones químicas que se producen en las condiciones del proceso de cocción como se puede observar en las micrografías correspondientes, Figura 1.

-Para I, fig. -B cerámica obtenida por tratamiento térmico a 900°C con mezcla residuo-arcilla se observa una parte vítrea heterogénea. La fusión es parcial, el borato actúa como fundente. Presenta una alta densidad de poros grandes.

-Para II, fig. -C cerámica obtenida por tratamiento térmico con mezcla residuo-arcilla a 1000°C se observa una masa vítrea con pequeños fragmentos de cuarzo. Presenta menor densidad de poros, son poros grandes.

-Para III, fig. -D cerámico obtenido por tratamiento térmico con mezcla residuo-arcilla a 1100°C la masa vítrea presenta una menor densidad de poros muy pequeños y restos cristalinos pequeños ocluidos en la masa vítrea.

-Para IV, fig. -A, cerámico comercial

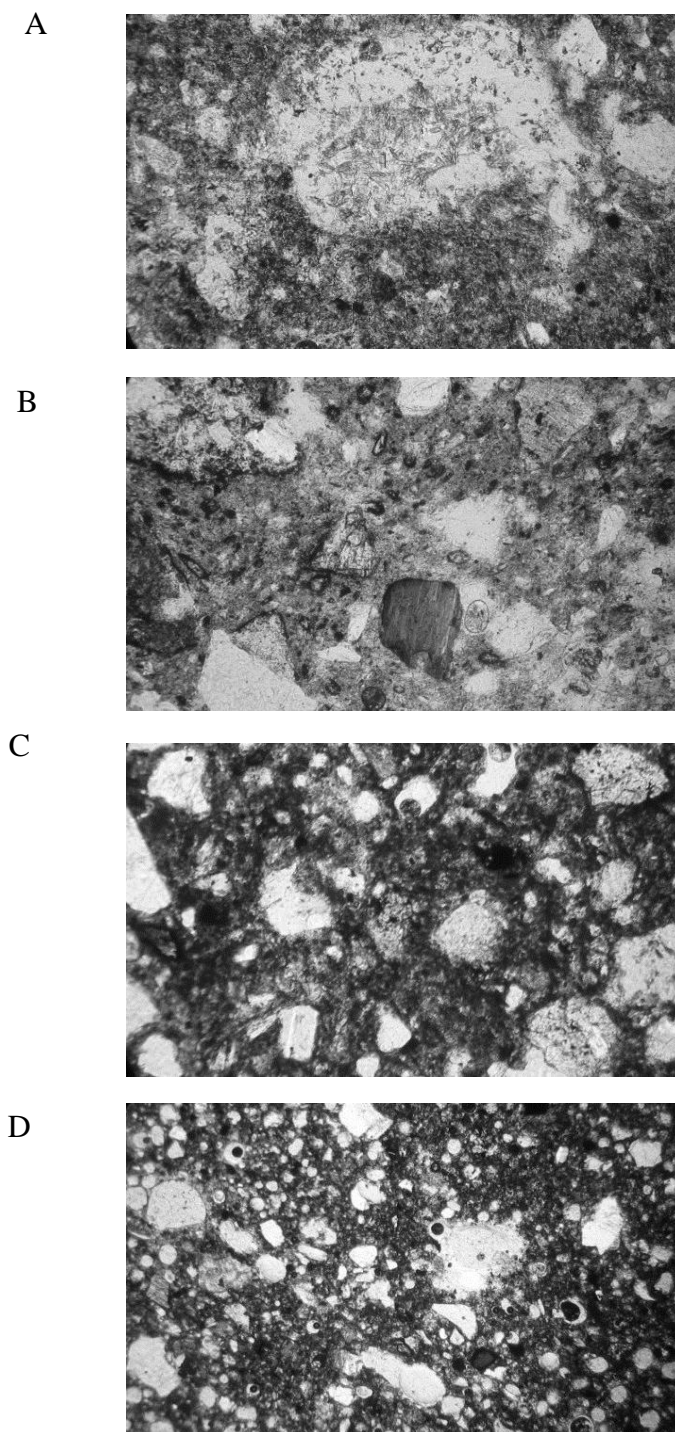


Figura 1: Micrografías de muestras cerámicas

CONCLUSIONES

Completando los estudios anteriores de propiedades físico-mecánicas de este material cerámico, los aspectos analizados en este trabajo indican que el residuo de plantas borateras que producen tetraborato de sodio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ puede ser usado como materia prima en la obtención de material cerámico para la construcción.

La sinterización del material sometido a tratamiento térmico y la inclusión del Boro en la fase vítrea indican que es una forma efectiva de inmovilizar este elemento en forma insoluble evitando su efecto contaminante.

REFERENCIAS

1. Hindle, P.; White, P.; Minion, K. Achieving Real Environmental Improvements using Value: Impact Assesment. Long range Planing 26 36-48. 1992.
2. Vale, J.; Pereire, C. F.; Olivares, J.; Troyano,D.; Salvador, L.; “Tratamiento E/S de un Residuo Siderúrgico con Cenizas Volantes, Ingenieria Quimica nº 320 179-184, 1996.
3. Palomo, A.; Lopez de la Fuente, J: I: Alkali –activated cementitious materials: Alternative Matrices for the Immobilization of Hazardous Waste.part I Stabilization of boron, Cement and Concrete Research vol. 33, issue 2 281-288, 2003.
4. Kurama, S.; Kara, A.; Kurama, H.; “The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracota body during firing”, Journal of the European Ceramic Society, 2005.
5. Manezes, R. R.; Segadaes, A. M.; Fereira, H., S.; Fereira, H. C. Analise da expansao por umidade y absorcao de agua de pisos cerámicos comerciais em relacao a compisicao química e a quantidade estimada de fase vítrea”, Ceramica, vol 49 nr 310, 2003
6. Richerson, D. W. Modern Ceamic Engineering properties, processing and use in Design. Marcel Dekkker, Inc. New york-Base-Hong-Kong, 1992.
7. Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N. “Influecia da temperatura de queima na microestructura de argilas de campos dos Goytacazes-RJ, cerámica vol. 40 no. 309, 2003.
8. Pungor Erno, Instrumental Analysis, CRC Press 1995.
9. Mari Eduardo, Los Materiales cerámicos, Librería y editorial Alsina, 1998.

XANTHATE REMOVAL ON CAULINITE UTILIZAÇÃO DA CAULINITA NA REMOÇÃO DO XANTATO

Marcelle P. Sepúlveda^{1*}, Rísia M. Papini¹, Zuy M. Magriotis², Matheus S. F. Pimentel¹, Paulo R. M. Viana¹

¹ Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil. * marcellebrates@hotmail.com (M.P. Sepulveda), risia@demin.ufmg.br (R.M. Papini)

² Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil. zuy@dge.ufla.br (Z.M. Magriotis)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo mostrar a eficiência da caulinita como adsorvente para xantatos. Xantatos são uma classe de reagentes utilizados durante a flotação de minerais de sulfeto que se tornam um efluente no final do processo de flotação. Esse efluente foi utilizado para realização dos testes de adsorção utilizando a caulinita como adsorvente. As concentrações inicial e final (antes de depois da adição de caulinita) de xantato no efluente foram medidos por meio de interpolação na curva analítica. Os parâmetros de comparação para a eficiência de adsorção do xantato foram o pH, o volume de efluente e a massa do adsorvente. A concentração inicial de xantato em todos os testes foi em média 5,0 ppm devido às diferentes concentrações medidas após a flotação. As porcentagens de remoção foram otimizadas para o volume de efluente e massa de adsorvente de 50 mL e 1 g, respectivamente. A variável mais importante para a eficiência de adsorção foi o pH. Os resultados sugerem que a grande diferença na adsorção em valores de pH ácido pode ser atribuída principalmente à carga negativa da superfície da caulinita e o carácter aniônico do xantato em de pH ácido. A adsorção do xantato em caulinita é uma adsorção química, como ficou demonstrado através dos resultados segundo o modelo de Dubinin-Radushkevich. Concluiu-se que as caulinitas oferecem um potencial significativo no tratamento de efluentes provenientes do processamento de minérios de sulfetados por flotação.

Palavras chave: caulinita, xantato, remoção, efluente.

ABSTRACT

This paper aims to show the efficiency of kaolinite as an adsorbent for xanthates. Xanthates are a class of reagents widely used during the flotation of sulphide minerals. Xanthates become an effluent at the end of the flotation process. The sulphide flotation effluent was used for the adsorption tests with kaolinite. The initial and final xanthate concentrations in the effluent, before the addition of kaolinite, and also the removal of the analyte, were measured through interpolation on the analytical curve. The comparison parameters for the contents of adsorbed xanthate were pH, effluent volume and the adsorbent mass. The initial concentration of xanthate in all tests has varied at an average of 5.0 ppm due to the different concentrations measured after the flotation. The optimized removal percentages for volume and mass for the effluent and adsorbent were 50 mL and 1g respectively. The most significant variable for the adsorption efficiency was the pH. The results suggest that the large difference in adsorption in the acid pH range can be attributed mainly to the negative surface charge of kaolinite and the anionic character of xanthate in the acid pH range. The adsorption of the xanthate in a kaolinite is a chemical adsorption, as demonstrated by the isotherm model Dubinin–

Radushkevich. It is concluded that kaolinites offer significant potential in the treatment of effluents originating from the processing of sulphides ores by froth flotation.

Key-words: caulinite, xanthate, removal, effluent.

INTRODUÇÃO

A indústria mineral destaca-se, dentre todos os outros setores usuários de água, pela sua significativa interação com os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Essa interação reverte-se de um olhar cuidadoso, considerando-se as características relacionadas à atividade mineraria principalmente referente ao caráter ainda insubstituível da grande maioria dos bens minerais para a manutenção da qualidade de vida da população, considerando o fato da água ser um elemento indispensável à vida [1].

A mineração está entre as maiores usuárias de água no Brasil, com diversas peculiaridades. Suas atividades compreendem desde empreendimentos de grande porte, com elevado impacto ambiental, com modernas e eficientes gestões, até pequenos garimpeiros, que exploram minas de pequeno porte, com precários controles e planejamentos ambientais [1]. Pode-se destacar ainda o elevado consumo de água nas operações de moagem, peneiramento, eliminação da poeira, lavagem entre outros. O processo de flotação, método de separação comumente utilizado na mineração, pode requerer, de acordo com os autores, em média de 1,9 a 3,0 m³ de água por tonelada de minério [2].

Desse modo o seu uso na mineração deve ter como base os princípios da gestão eficaz, com observância dos fundamentos do uso múltiplo e sustentável.

Os xantatos são derivados do ácido carbônico (H₂CO₃), no qual dois átomos de oxigênio foram substituídos por enxofre e um átomo de hidrogênio substituído por um radical alquila ou arila. O composto substituído é, então, o ditiocarbonato (ou xantato) de alquila ou de arila. Os xantatos foram descobertos em 1822 por Zeise, e introduzidos na flotação em 1923. Esses reagentes têm sido muito estudados, no entanto, não se conhecem por completo detalhes de seu comportamento sob uma série de condições. Estima-se que os xantatos são utilizados em mais de 70% dos processos de flotação no mundo [3].

A adsorção, em particular, tem sido apontada como um processo bastante promissor e efetivo no tratamento de efluentes, isso porque possui características adequadas, tais como baixo custo, alta eficiência, simplicidade de operação e insensibilidade a substâncias tóxicas [4], [5] e [6].

Assim, estudos visando obter adsorventes de baixo custo tem recebido atenção [7]; Entre os adsorventes de baixo custo estão em destaque os argilominerais devido a sua grande área superficial e a presença de cátions que possibilitam uma troca catiônica [4].

A caulinita é um argilomineral muito utilizado em processos industriais (indústria de papel, cerâmica, cimento, tintas, dentre outras) [4] e [8]. Devido às suas características físico-químicas, sua abundância e seu baixo custo sua aplicação tem se estendido na área ambiental como adsorvente para remoção de contaminantes catiônicos de efluentes e também apresentou ser um adsorvente eficiente na remoção de eteramina usada na flotação de minério de ferro [5] e [6].

No caso da aplicação da caulinita na remoção de contaminantes aniônicos, como oxianions inorgânicos, o processo de adsorção deve ser mais estudado, uma vez que a carga superficial negativa do material adsorvente pode causar repulsão com o adsorvato [9].

O objetivo desse trabalho foi estudar a adsorção do xantato na superfície da caulinita, verificando uma possível utilização como adsorvente para a remoção de xantato de efluente de flotação de sulfetos. A investigação foi conduzida avaliando-se o processo de adsorção considerando os parâmetros pH e massas do adsorvente.

METODOLOGIA

O adsorvato utilizado foi o Flotador 7176 (Clariant, São Paulo, Brazil), diluído em água. O sal existente no flotador é o Xantato Amílico de Potássio, de fórmula molecular $C_6H_{11}OS_2K$.

A amostra de caulinita utilizada no trabalho, como adsorvente, é uma caulinita natural, originada de Ijaci região sul de Minas Gerais, Brasil. A caulinita foi fragmentada até uma granulometria de 0,425 mm e usada nos testes sem nenhum tratamento prévio.

A composição química da caulinita é basicamente SiO_2 e Al_2O_3 . A área superficial específica do adsorvente é $34.3m^2.g^{-1}$. O potencial zeta da caulinita é negativo acima de pH 2,85.

a) Influência dos parâmetros físico químicos na adsorção

Os testes de adsorção foram realizados nas amostras de efluente da flotação adicionados na caulinita in natura, agitação constante de 100 rpm e temperatura de 298 ± 1 K. Para determinação da concentração de xantato remanescente, alíquotas das soluções foram retiradas em intervalos apropriados, (15, 30, 45, 60, 90 e 120 min), filtradas em filtros de seringa analisadas espectrofotometricamente em 301 nm. A quantificação foi realizada a partir da área do pico de absorvância característico do xantato no UV visível. O percentual de remoção (%R) de xantato foi calculado pela equação:

$$\%R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

C_o é a concentração inicial do xantato ($mg L^{-1}$) e C_t é a concentração de xantato ($mg L^{-1}$) no tempo t.

A influência da quantidade de adsorvente em um mesmo volume de efluente (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g de caulinita em 100 mL de efluente) e também a influência do pH na remoção de xantato por adsorção na caulinita foram estudadas. A alteração do pH foi realizada utilizando soluções de HCl e NaOH 1% p/V (pH 4,0 7,0 10 e 12).

b) Tipo de adsorção

A equação 2 (Dubinin-Radushkevich) e 3 foram usadas para obter o tipo de adsorção que ocorre entre a caulinita e o xantato.

$$q_e = q_m e^{-b_{DR}e^2} \quad (2)$$

Onde q_m é a capacidade de adsorção ($mg^{-1}.g$) e b_{DR} é a constante de adsorção relativa a energia livre de adsorção E_{ads} ($kJ mol^{-1}$) por molécula de adsorbato. Esta relação pode ser descrita pela equação 3 [10]:

$$E_{ads} = \frac{1}{(2b_{DR})^{1/2}} \quad (3)$$

O resultado da E_{ads} mostra se a interação entre adsorvente e adsorvato é física ou química. Se os valores E_{ads} são entre 1 e 8 $kJ mol^{-1}$ indica fisiossorção, valores entre 8 e 16 $kJ mol^{-1}$ indica troca iônica e valores de E_{ads} superiores a 20 $kJ mol^{-1}$ indica quimissorção [11].

RESULTADOS

Todos os experimentos foram realizados por um período máximo de 2 horas; um período que experimentalmente foi suficiente para que o processo atingisse a situação de equilíbrio (Figura1). A influência da quantidade de adsorvente sobre um volume fixo de efluente, foi estudada variando as massas de caulinita de 0,5 g a 2,0 g, mantendo o tempo de contato em 2h, pH 9,5 e concentração inicial de xantato natural da flotação (4,42 $mg.L^{-1}$). Os resultados são mostrados na Figura 2.

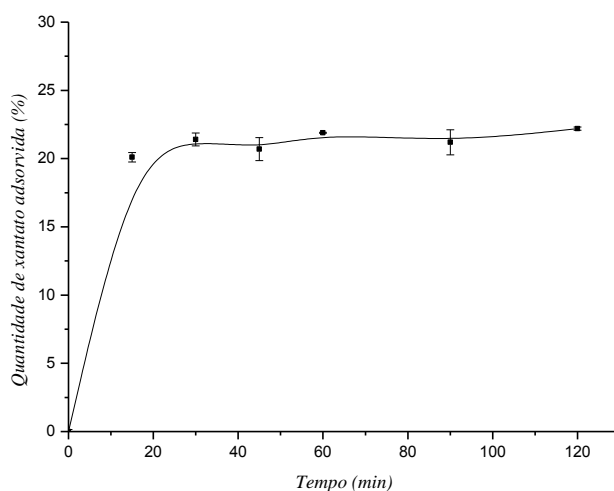


Figura 1. Influência do tempo de contato na remoção de xantato pela caulinita.

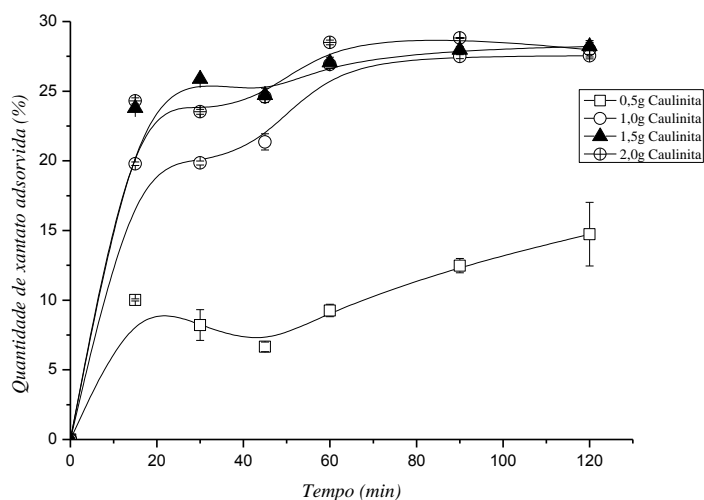


Figura 2. Influência da dosagem de adsorvente na remoção do xantato pela caulinita.

Quando a massa de caulinita passa de 0,5 g para 1,0 g, a porcentagem de adsorvato removido passa também de aproximadamente 12% para 30%. No entanto, aumentos da massa de adsorvente a partir de 1 g não causaram aumentos significativos na porcentagem de adsorção. Experimentalmente é observado que o aumento da turbidez com o aumento da massa da caulinita, dificulta as análises e contribui para um erro maior. Com isso, como a quantidade de adsorvato é pequena no efluente, 1g de adsorvente é suficiente para obtermos a máxima eficiência de remoção do xantato.

No estudo da adsorção, o pH é um importante parâmetro a ser avaliado, uma vez que ele altera a carga superficial do adsorvente, provoca a ionização do adsorvato e pode aumentar ou diminuir significativamente o processo de adsorção. Para a influência do pH na remoção do xantato, foi estudado a variação do pH de 4,0, 5,5, 7,0, 10,0 e 12,0, mantendo o volume de 100 mL de efluente (concentração $4,62 \text{ mg.L}^{-1}$), tempo de contato 2 h e massa de adsorvente 1,0 g. Os resultados estão apresentados na Figura 3. Os resultados mostram que a adsorção é fortemente influenciada pelo pH. A eficiência de remoção do xantato aumenta com os valores baixos de pH. Em pH 4,0 a remoção chegou a 95%, enquanto que valores menos ácidos e em pH neutro a remoção chega a 30%, e diminui ainda mais em valores mais altos de pH. O pH

tem uma boa influência na adsorção de xantato em valores baixos de pH, pois nessa faixa, a superfície da caulinita se torne mais positiva.

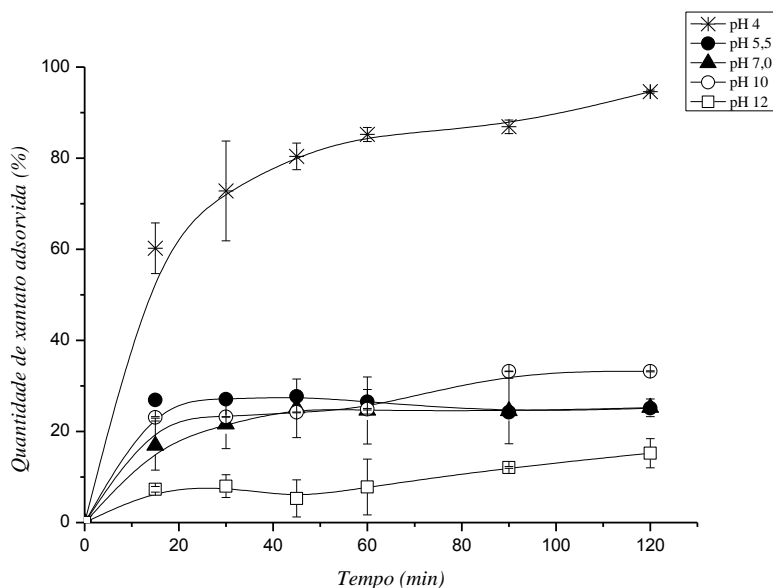


Figura 3. Influência do pH na remoção de xantato pela caulinita.

Em pH 4 a carga superficial da caulinita é pouco negativa, favorecendo a adsorção com o íon xantato. Quando os valores aumentam, a carga superficial se torna cada vez mais negativa, e ocorre a repulsão entre a superfície e a carga do íon xantato. Isso faz com que a eficiência de adsorção se torne baixa.

Os resultados indicam que a adsorção de xantato na superfície da caulinita depende da estabilidade do íon em solução e também da carga superficial da caulinita. A adsorção do íon xantato na superfície da caulinita é uma adsorção química, segundo modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (tabela 1).

Tabela 1 – Ajuste de dados experimentais para o modelo de isoterma.

Modelo	Caulinita	
Dubinin-Radushkevich	Q_m (mg g ⁻¹)	1.5861
	b_{DR} (mol ² kJ ²)	3.71×10^{-06}
	E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	67.47
	R^2	0.9962
	ARE	4.0804

R^2 - coeficiente de determinação, ARE- erro relativo médio.

CONCLUSÕES

Considerando o tempo de adsorção de 2 horas, foi possível determinar os parâmetros ótimos de adsorção: massa de adsorvente 1g e pH 4,0.

O pH baixo aumenta significativamente a remoção de xantato no efluente. Em relação a massa adsorvida por massa de caulinita, sugere que a massa de adsorvente utilizada seria pequena, visto que a remoção ocorre na ordem de 0,1 mg de xantato em 1 g de caulinita. Para um processo industrial em que a concentração de xantato no efluente é da ordem de 5ppm, um litro de efluente contendo aproximadamente 5 mg de xantato, seria tratado com 50 g de caulinita, em pH natural da flotação para uma remoção de 40%.

A legislação brasileira hoje, monitora indiretamente essas substâncias não biodegradáveis. Os limites máximos estabelecidos são monitorados por grupo de substâncias. O teor de surfactantes máximo a ser lançado no corpo receptor está limitado em 2,0 mg/L de substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno e o teor de DQO em 180 mg/L de material orgânico ou inorgânico oxidado em reação com o dicromato de potássio[12].

Considerando esses limites, a falta de uma legislação específica para esses efluentes e a toxicidade do xantato para o organismo e meio ambiente, utilizar a caulinita, que é um dos principais constituintes dos resíduos das minerações de caulim para remover entre 30% e 40% desse poluente diretamente no efluente de flotação, pode ser uma situação a ser considerada.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. ANA – Agência Nacional de Águas; Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM, A gestão dos recursos hídricos e a mineração. Brasília: ANA, (2006), 334.
2. A. J. Gunson, B. Klein, M. Veiga., S. & Dunbar, Reducing mine water requirements, *Journal of Cleaner Production*, 21 (1) (2012), 71-82.
3. M. C. Fuerstenau, J. C. Miller, M. C. Kuhn, *Chemistry of flotation*, Kingsport Press, (1985), p. 15-20.
4. M. H. Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, Kinect analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *Desalination, Amsterdam* v. 256, n. 1-3 (2010), 154-156.
5. Z. M. Magriotis, P. V. B. Leal, P. F. Sales, R. M. Papini, R. M., P. R. M. Viana, Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. *J. Hazard. Mater*, 184 (2010), 465-471.
6. P. F. Sales, Z. M. Magriotis, M.A.L.S. Rossi, L. G. Tartuci, R. M. Papini, P. R. M. Viana, Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. *Journal of Environmental Management*, v. 128 (2013), 480-488.
7. Z.M. Magriotis, S.S. Vieira, A.A. Saczk, N.A.V. Santos, N.R. Stradiotto. Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014b), 2199-2210.
8. Z. M. Magriotis, et al, Application of Adsorbents for Water Pollution Control: A Cheap Alternative for Industrial and Mining Wastewater Treatment, Amit Bhatnagar, (2012), 272-190.
9. Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu, Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption, *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 48, n. 1 (2010), 92-96.
10. Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 174: 756–762: 2010.
11. Oyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H., 2006. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalente-cation-exchange zeolite F-9. *J. Colloid Interface Sci.* 279, 341-350.
12. COPAM, Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais, Deliberação Normativa de 01 de maio de 2008, Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUAS SINTÉTICAS USANDO UN MATERIAL DE BAJO COSTO (LANA DE ACERO) ARSENIC REMOVAL FROM SYNTHETIC WATER USING A LOW COST MATERIAL (STEEL WOOL)

Juan Vidal Treber¹, Leticia Garay Romero¹, Víctor Acuña¹, Eduardo Marchevsky^{1,2}, Natalia J. Marchevsky^{1,2}, María M. Barroso Quiroga^{1,*}

¹Departamento de Minería, FCFMyN, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera, (5700), San Luis, Argentina.

²INQUISAL-CONICET. Chacabuco y Pedernera, (5700), San Luis, Argentina.

Tel. +54 266 4423370 int. 6131. e-mail: mbquiroga@unsl.edu.ar

RESUMEN

La presencia de compuestos arsenicales en los cursos de aguas superficiales y/o subterráneos, ponen en riesgo la salud de millones de personas en distintas partes del mundo y en vastos territorios de nuestro país, debido al carácter tóxico del arsénico. Entre las tecnologías disponibles para la remoción de estos compuestos de aguas contaminadas, la adsorción es una tecnología prometedora. El objetivo de este trabajo fue caracterizar un material de bajo costo (lana de acero) y estudiar su eficiencia para la remoción de As de aguas sintéticas. Para ello, se realizaron ensayos en *batch* con diferentes concentraciones iniciales de As (0,45; 2,7; 4,5; 45 y 90 ppm) en solución acuosa, donde se evaluó la remoción de As, a diversos tiempos de contacto (4, 8 y 24 horas). La determinación de As en solución se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-VIS y utilizando un *kit* comercial de prueba de As. Los ensayos de adsorción permitieron demostrar la eficiencia de la remoción de As desde soluciones sintéticas. Los sistemas con concentraciones iniciales menores o iguales a 4,5 ppm de As alcanzaron remociones cercanas al 100 % para todos los tiempos de contacto estudiados; mientras que los de concentraciones iniciales de 45 y 90 ppm de As sólo lograron la máxima remoción a un tiempo de contacto de 24 horas. Estos resultados sugieren que la lana de acero previamente oxidada es un material apto para la remoción de As de aguas sintéticas y podría ser utilizada para el tratamiento de aguas y/o efluentes contaminados con arsénico.

Palabras Clave: lana de acero, adsorción, arsénico.

ABSTRACT

Around the world and in vast areas of our country, the presence of arsenic compounds in watercourses and groundwater threaten the health of millions of people due to arsenic toxic nature. Among the treatment technologies to remove these compounds from contaminated waters, adsorption is a promising technology. The aim of this study was to characterize a low-cost material (steel wool) and study its efficiency for the removal of As from synthetic water. Tests were performed in batch with different initial concentrations of As (0,45; 2,7; 4,5; 45 and 90 ppm) in aqueous solution, and the removal of As was evaluated at various contact times (4, 8 and 24 hours). As determination in solution was carried out by spectrophotometry UV-VIS and using a commercial arsenic test kit. The adsorption tests allowed to demonstrate the efficiency of removal of As from synthetic solutions. Systems with less than or equal to 4,5 ppm initial concentrations of As reached close to 100% removal for all contact times studied; while the initial concentrations of 45 and 90 ppm As only achieved maximum removal at a contact time of 24 hours. These results suggest that the previously-oxidized steel

wool is suitable for the removal of As from synthetic water, and could be used for water treatment and arsenic-contaminated effluents.

Keywords: steel wool, adsorption, arsenic.

INTRODUCCIÓN

El agua es un componente esencial para el buen funcionamiento de los ecosistemas de la Tierra; por tal motivo es imperioso preservar la calidad de los recursos hídricos [1]. Algunos contaminantes como el arsénico, cadmio, platino, mercurio, antimonio, entre otros afectan severamente la calidad del agua [2, 3].

Si bien el arsénico puede hacerse presente en el medio ambiente (hidrósfera, pedósfera, biósfera y atmósfera) por vía natural (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas, reacciones geoquímicas), también las actividades antropogénicas generan un impacto adicional (minería, fundición de metales, combustión de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas y conservantes de madera) [4].

En particular, el consumo de agua contaminada con arsénico en concentraciones superiores al límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (10 µg/L) constituye un riesgo para la salud [4]. Actualmente, cerca de 200 millones de personas en el mundo están expuestas a concentraciones de arsénico en el agua de consumo que exceden este límite. En América Latina cerca de 4,5 millones de personas padecen esta problemática [5].

Estudios previos han demostrado que la ingesta excesiva de arsénico inorgánico en el tiempo (entre 5 y 10 años) en concentraciones superiores a los 0,05 mg/L produce: problemas en la piel, cáncer de piel, cáncer de vejiga, riñón y pulmón, enfermedades en el sistema vascular de las piernas y pies, y posibilidad de diabetes, elevada presión sanguínea y desórdenes reproductivos [7, 8, 9]. Asimismo, cuando la ingesta crónica de arsénico ocurre a través del consumo de agua; y de la preparación de bebidas y alimentos, se produce el Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta en distintas regiones del mundo [9].

La mayor proporción de la población afectada por el HACRE habita en regiones rurales y se abastece de agua extraída de pozos contaminados naturalmente con arsénico, sin posibilidad de acceder a un suministro de agua potable de red [10].

Nuestro país no se encuentra exento de la problemática del arsénico en las aguas de consumo; la principal región afectada por este flagelo es la Llanura Chaco-Pampeana [10]. Por ejemplo, en el sur de la provincia de San Luis se han encontrado concentraciones entre 0,1 y 0,18 ppm de arsénico en aguas subterráneas usadas para consumo humano [11].

Los procesos disponibles para la remediación de aguas contaminadas con arsénico son: oxidación; precipitación, coagulación; ósmosis inversa; microfiltración; nanofiltración; adsorción, tratamientos biológicos y fitorremediación; electrodiálisis y electrocinética, entre otros [12, 13]. Sin embargo, cada proceso presenta ventajas, desventajas y limitaciones según las condiciones locales, lo que no asegura un resultado técnico-económico-ambiental adecuado en todos los casos.

El panorama descrito pone de manifiesto la dificultad que supone el aprovisionamiento de agua de calidad en diversas regiones del mundo y la necesidad de reforzar los estudios científico-tecnológicos para encontrar una solución viable que permita mejorar la calidad de vida de las personas afectadas por esta problemática. El objetivo de este trabajo fue estudiar la capacidad de remoción de arsénico de aguas sintéticas, empleando un material comercial de bajo costo (lana de acero oxidada).

EXPERIMENTAL

Adsorbente

El material adsorbente utilizado fue lana de acero comercial; la misma fue desmenuzada y oxidada en condiciones de humedad y aire a temperatura ambiente. El material (seco) se clasificó por tamaños empleando un tamiz malla 35 (420 μm); la fracción de menor tamaño fue usada para los ensayos de adsorción (material denominado LAO). El LAO fue muestreado y caracterizado a través de las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y área superficial BET.

Ensayos de adsorción

Los ensayos en *batch* fueron realizados en frascos Erlenmeyers de 250 mL conteniendo 100 mL de una solución de arsénico de concentración conocida y 1 g de LAO. Las variables estudiadas fueron la concentración inicial de arsénico (0,45; 2,7; 4,5; 45 y 90 ppm de As) y el tiempo de contacto (4, 8 y 24 horas). Los frascos fueron mantenidos en agitación a 150 rpm en un agitador orbital a temperatura ambiente. Todos los sistemas se llevaron a cabo por duplicado. Las soluciones de As fueron preparadas a partir de arseniato de sodio dibásico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). El pH se midió en todos los sistemas al inicio y al final del ensayo. Al término del mismo, los sistemas fueron filtrados a través de papel de filtro banda negra y sobre los líquidos se realizó la determinación de As mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (Método Vasak-Sedivek) y *Test kit* de As para muestras de agua (marca Hach).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del adsorbente

El análisis de DRX correspondiente al LAO permitió identificar las siguientes fases: hierro metálico Fe^0 (PDF 01-089-4185), magnetita Fe_3O_4 (PDF 01-089-0950), carbón C (PDF 26-1079) y silicio Si (PDF 01-089-9056) (Figura 1). La fase predominante fue la magnetita, mientras que las fases minoritarias correspondieron al hierro metálico, carbón y silicio. La presencia de escasos picos pronunciados y de baja intensidad puso en evidencia que sólo una pequeña proporción del material de la muestra presentó fases cristalinas.

El área superficial específica BET del LAO obtenida fue de $36,78 \pm 0,39 \text{ m}^2/\text{g}$. Estudios similares realizados en lana de acero (sin tratamiento) han reportado valores del orden de $2,2 \pm 0,10 \text{ m}^2/\text{g}$ [14]; mientras que, para una muestra mineral conteniendo 98 % de magnetita (composición similar al LAO) se determinó un área superficial BET de $6,58 \text{ m}^2/\text{g}$ [15]. La comparación de estos resultados permitió inferir que el proceso de oxidación al que fue expuesta la lana de acero generó un incremento significativo en el área superficial específica. No obstante, no fue posible saber *a priori*, si el aumento del área superficial sería efectivo durante los ensayos de adsorción.

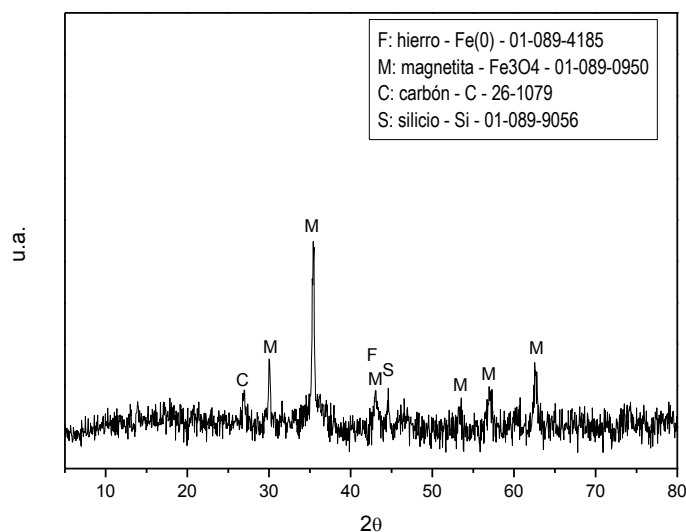


Figura 1. Difractograma del LAO sin usar.

Ensayos de adsorción

Los resultados obtenidos muestran que los sistemas con concentraciones iniciales menores o iguales a 4,5 ppm de As alcanzaron valores de remoción superiores al 90 % en todos los tiempos estudiados (4, 8 y 24 horas). Mientras que, los sistemas que fueron ensayados con concentraciones iniciales superiores a 4,5 ppm de As no presentaron una disminución apreciable de ésta concentración a 4 y 8 horas, sino recién a las 24 horas. La Figura 2 muestra los resultados obtenidos para los ensayos con diferentes concentraciones iniciales de As y distintos tiempos de contacto. Todos los sistemas consiguieron porcentajes de remoción superiores al 85 % para un tiempo de contacto de 24 horas.

El LAO puesto en contacto con la solución de arsénico de 90 ppm durante 8 horas fue analizado por DRX. El difractograma del LAO usado resultó similar al del LAO sin usar (Figura 1); no obstante al efectuar una comparación entre ambos LAOs (Figura 3), se observa una pequeña señal que podría ser atribuida a un compuesto arsenical (PDF 01-071-0400), probablemente arseniato. La presencia de este compuesto en fase sólida podría indicar que hubo cierta remoción de As, aunque esta disminución en la concentración de As en solución no pudo ser detectada en los ensayos de remoción, seguramente por ciertas limitaciones de la técnica analítica empleada.

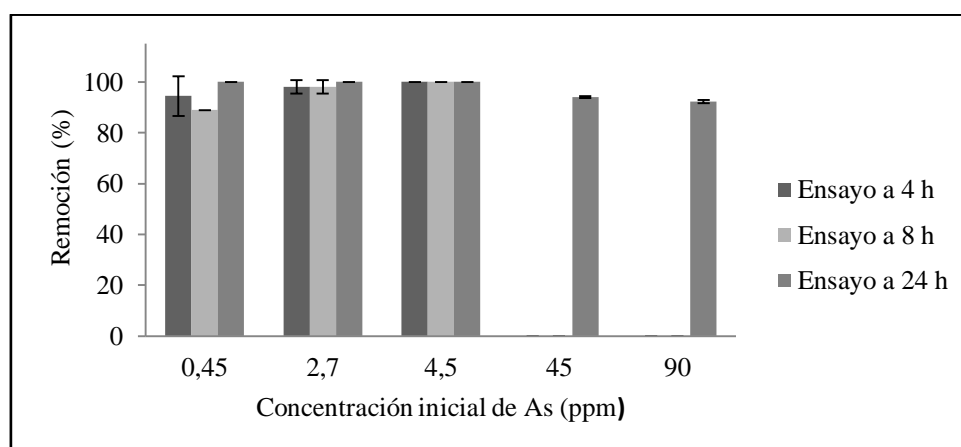


Figura 2. Porcentajes de remoción de As a distintas concentraciones iniciales y tiempos de contacto (4, 8 y 24 horas), utilizando 1 g de LAO.

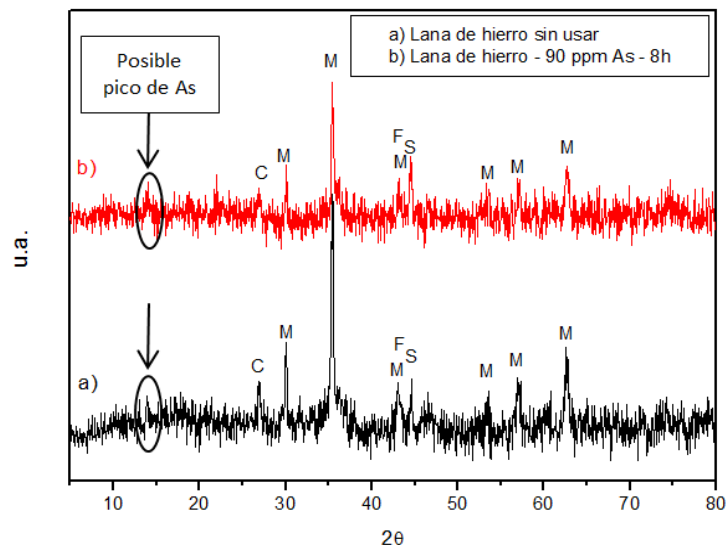


Figura 3. Comparación de difractogramas de rayos X. (a) LAO sin usar. (b) LAO usado.

Análisis de variación de pH en los ensayos de adsorción

Los sistemas que tuvieron un tiempo de contacto de 8 horas mostraron un ligero incremento de los valores de pH para todas las concentraciones iniciales de As estudiadas (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** 1). El incremento de pH pudo estar asociado a una precipitación del arsénico. La presencia de protones aportados por el arseniato dibásico en el medio, pudo generar condiciones puntuales de pH extremadamente bajos que causaron la disolución del hierro contenido en el adsorbente. Al mismo tiempo, un ligero incremento de este parámetro probablemente provocó la precipitación del arseniato de hierro. Este comportamiento quizás predominó en los sistemas con concentraciones iniciales mayores (45 y 90 ppm), donde se evidenciaron señales relacionadas a arseniato de hierro en los resultados de DRX.

Tabla 1. Comparación de pH inicial y final para cada uno de los sistemas de concentración inicial conocida correspondiente a un tiempo de agitación de 8 h.

	Tiempo (h)	Concentraciones iniciales de As (ppm)				
		0,45	2,7	4,5	45	90
pH	0	8,81 (±0,06)	8,12 (±0,01)	7,66 (±0,11)	7,42 (±0,01)	7,51 (±0,04)
	8	9,28 (±0,21)	8,74 (±0,14)	8,34 (±0,11)	7,96 (±0,08)	7,95 (±0,10)

CONCLUSIÓN

Los ensayos en *batch* de adsorción permitieron demostrar la eficiencia en la remoción de As desde soluciones sintéticas empleando un material de bajo costo, como la lana de acero comercial oxidada (LAO). Los sistemas con concentraciones iniciales menores o iguales a 4,5 ppm de As alcanzaron remociones cercanas al 100 % para todos los tiempos de contacto estudiados. En cambio, los sistemas con concentraciones iniciales de 45 y 90 ppm de As sólo lograron la máxima remoción a un tiempo de contacto de 24 horas.

La eficiencia de remoción alcanzada por el LAO en las condiciones estudiadas sugiere que este material podría ser utilizado para el tratamiento de aguas naturales contaminadas con arsénico.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jorge González (INTEQUI-CONICET) por la adquisición de datos en DRX, a la Lic. Daniela Curvale (Lab. de Toxicología, FQByF, UNSL) por los ensayos de adsorción. La ejecución de este trabajo fue realizado a partir del financiamiento del Proyecto 3-50314 perteneciente a la Universidad Nacional de San Luis.

REFERENCIAS

1. Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., & Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal. *Journal of environmental management* (162), 306-325.
2. Dich, J., Zahm, S. H., Hanberg, A., & Adami, H. O. (1997). Pesticides and cancer. *Cancer Causes and Control* 8(3), 420-443.
3. Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols* 1(6), 2661-2667.
4. Litter, M. I., Armienta, M. A., & Farías, S. S. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Buenos Aires, Argentina: IBEROARSEN, CYTED.
5. George, C. M., Sima, L., Arias, M., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., y otros. (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. *Bulletin of the World Health Organization*, 92(8), 565-572.
6. Benitez, R. O., Álvarez, J. A., Dahbar, M. O., & Rivero, S. I. (2012). *Alternativas tecnológicas a tener en cuenta para la toma de decisiones frente a la problemática del arsénico en el agua de bebida*. Buenos Aires, Argentina: Programa Nacional de Minimización de Riesgos por Exposición a Arsénico en Agua de Consumo.
7. OMS, O. M. (2011). *Guidelines for Drinking: WaterQuality. Vol.4*. World Health Organization (WHO).
8. Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
9. Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112, 247-270.
10. Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M. (2008). *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. Buenos Aires, Argentina: IBEROARSEN, CYTED.
11. González, D., Ferrúa, N., Cid, J., Sansone, G., & Jiménez, I. (2003). Arsénico en aguas de San Luis (Argentina). Uso de un equipo alternativo Al De Gutzeit modificado. *Acta Toxicológica Argentina* 11(1), 3-6.
12. Litter, M. I., Morgada, M. E., & Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158(5), 1105-1118.
13. Makris, K. C., Sarkar, D., & Datta, R. (2006). Evaluating a drinking-water waste by-product as a novel sorbent for arsenic. *Chemosphere*, 64(5), 730-741.
14. Triszcz, J. M., Porta, A., & Einschlag, F. S. (2009). Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 150(2), 431-439.
15. Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

REEXTRACCIÓN SELECTIVA DE URANIO EN PRESENCIA DE MOLIBDENO

SELECTIVE URANIUM STRIPPING FROM SOLUTION BEARING MOLYBDENUM

Arias M.J¹, Díaz V.A¹, Chocrón M¹

¹Gerencia Química. GASNA. Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499. San Martín, Pcia. de Buenos Aires, 1650, Argentina.

marias@cnea.gov.ar; vdiaz@cnea.gov.ar; chocron@cnea.gov.ar.

RESUMEN

El siguiente trabajo se enmarca dentro del estudio del proceso de extracción por solventes con aminas terciarias para purificación y concentración de uranio.

Anteriormente se definieron las condiciones óptimas para el proceso de extracción de uranio de mineral que contiene cantidades significativas de molibdeno. Como resultado de estos estudios, quedó demostrado que el molibdeno presente en los lixiviados de mineral es co-extraído en la etapa de extracción, por lo que la separación total de ambos metales se logra en la etapa posterior de reextracción.

En el presente trabajo, se estudia el proceso de reextracción selectiva de uranio en presencia de molibdeno, ambos contenidos en la fase orgánica. En primera instancia se evaluó el proceso de reextracción con NaCl. Como es industrialmente conocido, el agregado de Cl⁻ disminuye la eficiencia de extracción de la solución extractante luego de varios ciclos de operación. Esto motivó a buscar una alternativa al proceso, por lo que se estudió reemplazar al NaCl por H₂SO₄ concentrado.

Para ambos agentes se estudió la fisicoquímica del proceso mediante isoterms, y posteriormente se realizaron ensayos utilizando la metodología CSCB que permite simular a escala laboratorio un proceso continuo multietapas. Los ensayos llevados a cabo se realizaron primero con soluciones sintéticas y posteriormente con lixiviados.

En el estudio con lixiviados, se observó la formación de un precipitado en la fase orgánica durante la reextracción con NaCl, no así al usar H₂SO₄. Para evitar la formación del precipitado se estudió lavar la fase orgánica con H₂O₂. Estas experiencias arrojaron resultados satisfactorios.

Palabras Clave: hidrometalurgia, extracción por solvente, uranio.

ABSTRACT

This work shows conditions for the optimization of the uranium extraction process from molybdenum-bearing acid leached liquors at laboratory scale. These liquors are originated in argentine uranium ores. The purpose of the whole project is to develop a suitable process for the future commercial ores exploitation and production of nuclear grade yellow cake. The process makes use of tertiary amines and it was demonstrated that molybdenum was co-extracted with uranium, so that the final separation of both elements is later achieved by selective stripping from the organic phase. In the present paper it is studied the selective uranium stripping in presence of molybdenum, both loaded in the organic phase. First, the widely known process of stripping by NaCl was tested demonstrating that uranium is successfully stripped to the aqueous phase remaining molybdenum in the organic solution. It

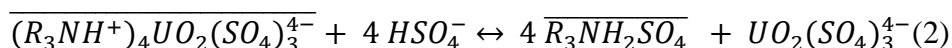
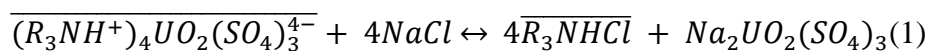
is well-known in the industry that chloride concentration gradually reduces the uranium extraction efficiency after several operation cycles. Due to these alternatives it was searched, replacing NaCl solution by H₂SO₄ in the aqueous media. For both stripping agents the efficiency of the process was verified by means of the so-called Consecutive Simple Batch Contact (CSBC) method which simulates at lab-scale a counter-current multi-stage process. This study was made first with synthetic solutions and then with acid leached liquors. During the stripping with NaCl agent the crud formations in the interface was observed. Instead in the strong acid stripping process the crud wasn't formed. To prevent the crud formation, a step of washing of organic with a solution of H₂O₂ was made with good result.

Keywords: hydrometallurgy, stripping, uranium.

INTRODUCCIÓN

La principal característica del mineral argentino en estudio es la presencia de molibdeno en concentraciones similares a la del uranio. El proceso seleccionado para la purificación del lixiviado de este mineral es la Extracción por Solventes utilizando aminas terciarias, en el cual se extraen ambos elementos [1]. La separación entre el uranio y el molibdeno se lleva a cabo en una etapa posterior de reextracción selectiva.

En el presente trabajo se realizó un estudio comparativo entre dos procesos de reextracción selectiva de uranio en presencia de molibdeno, ambos contenidos en la fase orgánica. Uno de ellos, ampliamente utilizado en la industria, el cual emplea NaCl [2] como agente extractante y otro proceso no tan difundido utilizando H₂SO₄ [3]. En ambos casos, el mecanismo de extracción mediante el cual se lleva a cabo es un intercambio iónico entre el agente extractante presente en la fase acuosa y el ión sulfato de uranio presente en la fase orgánica [4]. Las reacciones de intercambio son las siguientes:



Las tendencias actuales de la industria se están inclinando hacia la segunda alternativa debido a que la utilización de NaCl agrega iones Cl⁻ al sistema que, entre otras cosas, reduce la eficiencia de extracción de la amina luego de varios ciclos de operación [5]. Ambos procesos se estudiaron experimentalmente a escala laboratorio, primeramente utilizando soluciones sintéticas conteniendo uranio y molibdeno para la carga de la fase orgánica y posteriormente lixiviados reales.

PARTE EXPERIMENTAL

Características de las fases

En todos los ensayos realizados la composición de la fase orgánica fue la misma, 0,1 M. Alamine® 336 como extractante, 5% v/v isononanol como modificador en kerosene (SolShell 2046_AR) como diluyente. En la primera etapa del estudio la fase orgánica fue cargada con uranio y molibdeno mediante una extracción donde se puso en contacto con soluciones acuosas sintéticas de uranio y molibdeno (preparadas a partir de UO₂ y Molibdato de Sodio), en diferentes concentraciones. Posteriormente, en la segunda etapa del trabajo, la fase orgánica fue cargada con uranio y molibdeno a través del contacto con lixiviados ácidos provenientes de la etapa de lixiviación del mineral estudiado.

Se utilizaron dos tipos de fase acuosa dependiendo del proceso de reextracción estudiado. Una

compuesta con NaCl 1M. (58,5 g/L) llevado a pH 1 con el agregado de H₂SO₄ y la otra fase acuosa con una concentración de H₂SO₄ 4M (390 g/L).

Metodologías Experimentales

Se implementaron dos metodologías diferentes de trabajo experimental: isotermas de equilibrio y contactos simples consecutivos en batch (CSCB).

Durante el desarrollo de las isotermas de reextracción se trabajó con relación de fases igual a 1 (A/O=1) entre un volumen fijo de fase acuosa, en contacto con sucesivos volúmenes de fase orgánica cargada con uranio y molibdeno. Cada contacto de las fases es realizado en un vaso de precipitados con agitación mecánica y su posterior separación de fases en ampolla de decantación.

La metodología CSCB [4] es usada para simular a escala laboratorio una extracción en multietapa a contracorriente continua (Figura 1), adoptando que cada contacto es una etapa de extracción ideal, donde se alcanza el equilibrio. La fase acuosa y la fase orgánica cargada son puestas en contacto y luego separadas siguiendo una serie de contactos en batch. Estos contactos sucesivos producen un efecto semejante a un proceso continuo en estado estacionario. Cada contacto representa una agitación seguida de una posterior decantación de las fases.

En forma experimental la mezcla se realiza en un vaso de precipitados mediante agitación mecánica y la separación de las fases en una ampolla de decantación.

El principal objetivo de estos ensayos es evaluar la performance en la selectividad hacia el uranio en el proceso de reextracción para cada agente reextractante.

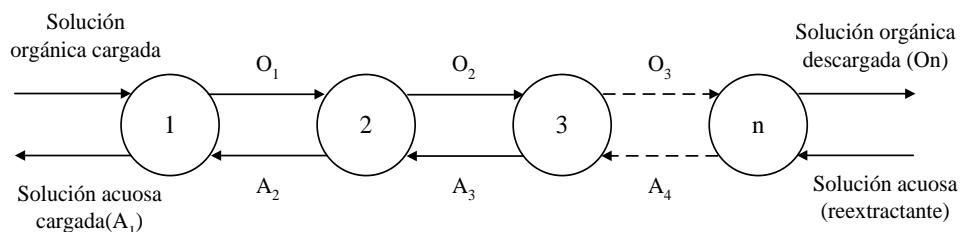


Figura 1: Esquema CSCB de n-etapas en contracorriente

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención de Isotermas de reextracción

En las isotermas de reextracción obtenidas experimentalmente, a partir de soluciones orgánicas cargadas con soluciones sintéticas de uranio y molibdeno, se pudo observar que, aunque la capacidad de carga del NaCl es menor que la del H₂SO₄, este presenta mayor selectividad hacia el uranio en presencia de molibdeno (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de las isotermas de reextracción.

Ensayo N°	Agente Reextractante	Solución Orgánica Cargada			Contactos N°	Solución Acuosa Cargada		
		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U
1	NaCl	4.200	0	0,00	12	29.500	0	0,000
2	NaCl	3.200	700	0,22	10	22.200	110	0,005
3	NaCl	3.100	2.100	0,68	11	24.110	200	0,008
4	H ₂ SO ₄	4.090	0	0,00	24	58.600	0	0,000
5	H ₂ SO ₄	3.100	570	0,18	16	35.950	2.370	0,066
6	H ₂ SO ₄	2.350	2.010	0,86	24	32.650	4.940	0,151

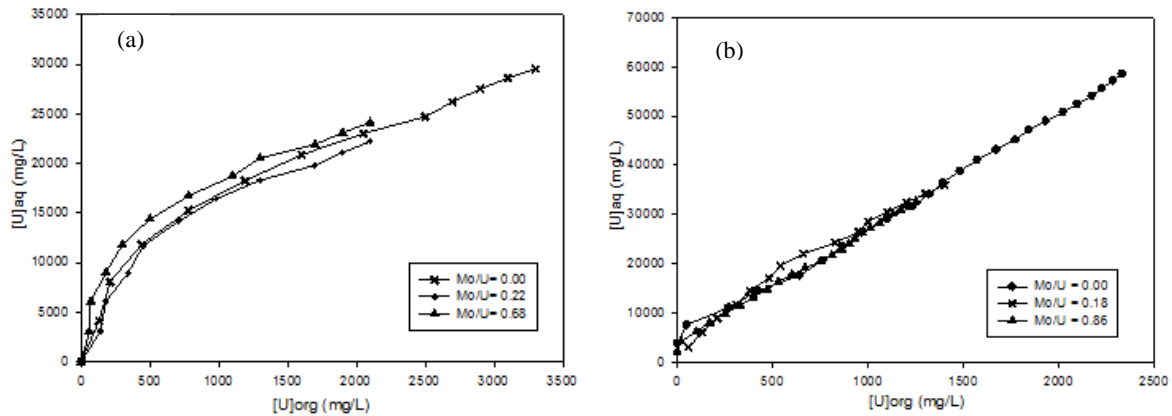


Figura 2: Isotermas de reextracción (a) con NaCl y (b) con H₂SO₄

De los gráficos de las isotermas (Figura 2) se desprende que la presencia de molibdeno en la solución orgánica de alimentación no influye en la capacidad de carga de uranio de la fase acuosa, tanto para el proceso con NaCl como para el de ácido concentrado.

Experiencias utilizando la metodología CSCB

Con el fin de realizar una comparación efectiva entre los dos agentes extractantes estudiados, se fijó el número de etapas en cuatro (N=4), ya que, según estudios anteriores, es el mínimo número de etapas necesarias para obtener una alta recuperación de uranio.

En base a las isotermas obtenidas experimentalmente y la capacidad de extracción de cada uno de los agentes reextractantes utilizados, se determinó realizar ensayos con relación de fase orgánico a acuoso mayores a uno ($O/A > 1/1$), para lograr así una concentración mayor en el acuoso de salida. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2: Condiciones y resultados de los ensayos de CSCB de reextracción.

Ensayo N°	Agente Extractante	Solución Orgánica Cargada			R(A/O)	Solución Acuosa Cargada			Recuperación	
		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U	%U	%Mo
1	NaCl	3.400	2.240	0,66	1/3	8.500	90	0,011	84,1	1,3
2	NaCl	3.500	1.750	0,50	1/5	14.800	100	0,007	84,0	1,7
3	NaCl	3.200	2.280	0,71	1/7	18.600	90	0,005	82,2	1,3
4	H ₂ SO ₄	4.100	3.140	0,77	1/7	28.560	5.860	0,205	99,5	26,8
5	H ₂ SO ₄	4.100	3.140	0,77	1/10	40.630	6.580	0,162	99,0	20,7

Al realizar los ensayos con una fase orgánica cargada a partir de soluciones sintéticas de U y Mo, se observa que el proceso de reextracción con H₂SO₄ presenta una mayor recuperación de uranio frente al proceso de reextracción con NaCl, obteniéndose soluciones acuosas más concentradas en uranio, sin embargo la reextracción de molibdeno es significativa para este proceso, en cambio, en el proceso con NaCl se observa una muy baja reextracción del molibdeno confirmando su selectividad hacia el uranio. Para ambos procesos de reextracción, aumentando la relación de fases orgánico a acuoso (O/A), se obtienen soluciones de reextracción más concentradas y con menor relación molibdeno a uranio (Mo/U) (Tabla 2).

Posteriormente se realizaron ensayos utilizando una fase orgánica cargada a partir soluciones de lixiviado ácido. Teniendo en cuenta los ensayos realizados anteriormente, se fijó una relación de fase acuoso/orgánico de 1/7 ($A/O = 1/7$) para los ensayos de reextracción con NaCl y una relación ($A/O = 1/7$ y $1/10$) para la reextracción con H_2SO_4 , ya que posee mayor capacidad de carga. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3: Condiciones y resultados de los ensayos de CSCB de reextracción.

Ensayo N°	Agente Extractante	Solución Orgánica Cargada			Etapa de lavado	R(A/O)	Solución Acuosa Cargada			Recuperación	
		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U			U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U	%U	%Mo
1	NaCl	6.480	1.360	0,21	No	1/7	Formación de crud				
2	NaCl	2400	381	0,20	Si	1/7	16.079	130	0,008	95,7	4,89
3	H_2SO_4	6.480	1.360	0,21	No	1/7	33.364	2.792	0,10	73,6	29,3
4	H_2SO_4	5.764	1764	0,30	Si	1/10	52.945	11.628	0,22	91,9	66,1

Cuando se realizaron los ensayos utilizando al NaCl como agente reextractantese observó la formación de un precipitado amarillo verdoso en la fase orgánica, ver Figura 3. No así cuando se ensayó utilizando H_2SO_4 , ver Tabla 3, que a pesar de trabajar con mayores concentraciones de Mo en la fase orgánica, no se formó el precipitado.

Dicha precipitación se debe a que el molibdeno extraído se acumula en la fase orgánica y forma un complejo amino – molibdeno que al ponerse en contacto con la fase acuosa reextractante de NaCl precipita. Las principales causas de la formación del precipitado son, el estado de oxidación en el que se encuentra el molibdeno, ya que si se encuentra en su forma reducida (MoO_4^{4-}) forma un complejo con la amina aún más insoluble, y la capacidad del solvente orgánico en contener al complejo formado [6, 7].

Para evitar la precipitación del complejo se estudió realizar una etapa de lavado previa a la reextracción, con una solución oxidante de H_2O_2 al 1,5%, para oxidar al molibdeno.[8, 9].

Al realizar la etapa de lavado de la fase orgánica, no se produjo la precipitación del complejo en la reextracción con NaCl, (ver Figura 3).La recuperación fue algo menor en comparación con la obtenida al trabajar con soluciones sintéticas, pero se mantuvo la selectividad hacia el uranio, ver Tabla 3.

En cuanto al proceso de reextracción con H_2SO_4 , en comparación a los ensayos realizados con soluciones sintéticas, la recuperación obtenida es menor, pero al realizar la etapa de lavado previo a la reextracción, se observa un aumento en la recuperación tanto para el U como para el Mo, se obtienen entonces, soluciones con mayor concentración de Molibdeno. Ver Tabla 3.

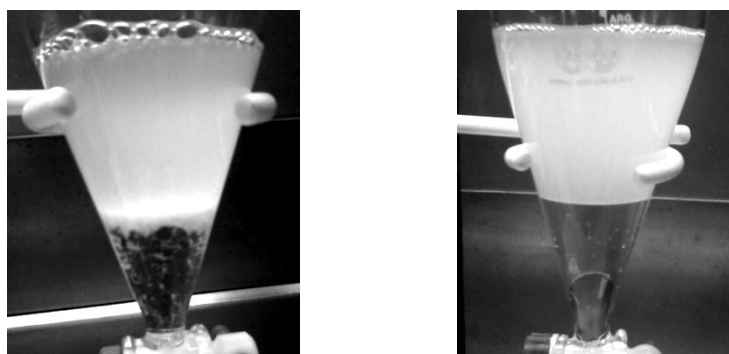


Figura 3. Reextracción con NaCl, (a) sin etapa de lavado, (b) con etapa de lavado

CONCLUSIONES

La capacidad de carga de uranio para el proceso con H_2SO_4 como agente reextractante es superior que la que se logra con el NaCl, esto también se mantiene al trabajar con soluciones de lixiviación.

El aumento de la relación de fases orgánico a acuoso en ambos procesos favorece la reextracción del uranio aumentando su concentración en la solución de reextracción.

A pesar de trabajar con una relación de Mo/U = 0,2 (menor a la ensayada con soluciones sintéticas) la concentración de Mo en la fase orgánica afecta el proceso de reextracción con NaCl (por la formación del complejo amino-molibdeno), no así para la reextracción con H_2SO_4 .

La incorporación de una etapa de lavado de la solución orgánica previa a la reextracción, con una solución de H_2O_2 , previene la precipitación del complejo, durante la reextracción con NaCl y mejora la recuperación en ambos procesos.

En el proceso de reextracción con NaCl se alcanza una recuperación entre el 84-95% para el uranio con muy baja reextracción de molibdeno en cambio para el proceso de reextracción con H_2SO_4 se alcanza recuperaciones más elevada del orden del 91- 95%, pero con una reextracción de molibdeno considerable.

AGRADECIMIENTOS

A la Lic. Cecilia Attorresi y Tec. Yamila Morisio por la realización de los análisis químicos.

A los representantes de BASF-TheChemicalCompany y Shell Chemical Co. en Argentina por la provisión de muestras.

REFERENCIAS

1. La Gamma, A.M., Becquart, E.T. & Chocrón, M. "Solvent Extraction and Purification of Uranium(VI) and Molybdenum(VI) by Tertiary Amines from Acid Leach Solutions". International Solvent Extraction Conference, vol. 1, pp. 263–268. (ISEC 2008).
2. IAEA, International Atomic Energy Agency. "Uranium Extraction Technology. Technical Reports Series N°359", Vienna, Austria, pp 327-330. 1993.
3. Morais, C.A., Gomiero, L.A., Scassiotti, W., Rangel H. Jr. "Uranium Stripping from Tertiary Amine by Sulfuric Acid Solution and its Precipitation as Uranium Peroxide", Mineral Engineering 18. 2005.
4. Mackenzie, M., & Miller, G., "Uranium Solvent Extraction Plant Designs – Where does Copper come into it?". ALTA Uranium 2012, Australia. 2012
5. Soldenhoff, K., Wilkins, M., Shamieh, M. & Ring, R., "Solvent extraction of uranium in the presence of chloride". International symposium on the process metallurgy of uranium – Uranium 2000. Canada. 2000.
6. Z. Zhaowu, Y. Chun, 2, "A review of Uranium Solvent Extraction: Its Present Status and Future Trends". Uranium Conference. 2007
7. R. Merritt. "The Extractive Metallurgy of Uranium. Colorado School of Mines Research Institute". U.S. Atomic Energy Commission, pp 199-201. 1971
8. J. L. Drobnick, J. L. Clifford. Control of Molybdenum during liquid-liquid extraction or Uranium using Amine extractante. Patente 3,083,076. 1963
9. B. Moyer, W. J. McDowell. Characterization of Molybdenum Interfacial Crud in a Uranium Mill that employs Tertiary-Amine Solvent Extraction. International Symposium on Hydrometallurgy in Atlanta. 1983.

ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DE ORO CON POLVO DE ZINC Y DE ALUMINIO DESDE SOLUCIONES CON TIOSULFATO DE AMONIO

STUDY OF GOLD PRECIPITATION FROM AMMONIUM THIOSULFATE SOLUTION BY ZINC AND ALUMINIUM POWDERS

M. Caroprese¹, R. Meissl¹ y R. Lara¹

¹ Instituto de Investigaciones Mineras y Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Juan; Av. San Martín 1109 oeste, 5400 San Juan, Argentina, eucaroprese@yahoo.com.ar

RESUMEN

La lixiviación de minerales auríferos con soluciones de tiosulfato de amonio ha adquirido gran interés en los últimos años, dado que este reactivo es menos impactante para el medio ambiente que el cianuro de sodio.

En este trabajo, se estudiaron los aspectos cinéticos de la precipitación de oro empleando polvo de zinc y de aluminio como agentes cementantes, sin desoxigenar las soluciones previamente.

Se estudiaron las variaciones de las concentraciones de los agentes reductores, de cobre y de oro y se determinó la energía de activación.

Los resultados demostraron que el cinc es más efectivo que el aluminio como cementante del oro, las recuperaciones fueron superiores al 98%.

La energía de activación en el proceso de cementación con cinc fue de 15 kJ/mol, este valor es similar al encontrado para procesos con desoxigenación previa. Esto indica un control difusivo para la reacción. Se estudió la estequiometría de las posibles reacciones de precipitación, resultando una relación equimolar entre los complejos de oro y de cinc.

Por lo tanto, se pudieron establecer las reacciones químicas que ocurren durante el proceso

Palabras Clave: hidrometalurgia, oro, tiosulfato, cementación, energía de activación.

ABSTRACT

Leaching of gold-bearing minerals with ammonium thiosulfate solutions has gained great interest in recent years, since this reagent is less shocking to the environment than sodium cyanide.

In this paper, the kinetic aspects of gold precipitation using zinc powder and aluminum as cementing agents, without previously deoxygenated solutions are studied.

Variations in the concentrations of reducing agents, gold and copper were studied and activation energies were determined.

The results showed that zinc is more effective than aluminum cementing gold recoveries were higher than 98%.

The activation energy in the zinc cementation process was 15 kJ/mol, this value is similar to that found for deoxygenation prior processes. This indicates a diffusive control the reaction.

The stoichiometry of the possible reactions of precipitation was studied, resulting in an equimolar complex relationship between gold and zinc.

Therefore, it was possible to establish the chemical reactions occurring during the process.

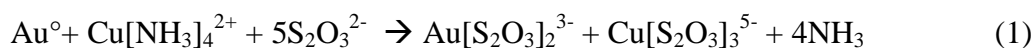
Keywords: hydrometallurgy, gold thiosulfate, cementing, activation energy.

INTRODUCCIÓN

El tiosulfato de amonio es un reactivo empleado para la lixiviación de menas auríferas como, una de las alternativas al ya conocido método de cianuración. En la actualidad, el cianuro es el agente lixivante más usado en la extracción de metales preciosos, debido a su bajo costo y simplicidad química. En los últimos años se ha cuestionado su uso no solo por su toxicidad bien conocida, sino también porque se está planteando su impacto en el medio ambiente, principalmente cuando ocurren accidentes por derrames que afecten los cauces de algunos ríos.

Por otra parte el tiosulfato de amonio presenta un comportamiento muy favorable para minerales que contienen cobre, el cual es un elemento altamente cianicida debido a que compite con el oro para formar complejos con el cianuro. [1] Este aspecto positivo puede observarse claramente en la ecuación 1)

En la disolución del oro, el tiosulfato y el amonio actúan como agentes complejantes y el ion cúprico como agente oxidante, ocurriendo las siguientes reacciones



La recuperación de oro desde soluciones ricas provenientes de lixiviación puede lograrse por técnicas convencionales, como las aplicadas a las disoluciones con cianuro como el conocido método Merrill Crowe.

La precipitación de un metal o sus sales, desde una disolución acuosa, mediante otro metal, que este por encima en la serie electromotriz se conoce como cementación, debido a que el metal precipitado, usualmente se deposita o "cemento" sobre el metal añadido. La diferencia de potencial electroquímico entre la reacción del elemento a cementar y la del agente reductor permitirá determinar el medio óptimo.

Si comparamos el potencial del par Au-Al es 3,36 V, mientras que el del par Au-Zn es 2,45 V. Esto nos podría hacer pensar que el más empleado es el aluminio pero ello no se ve reflejado a nivel industrial debido a que el aluminio forma compuestos insolubles que afectan la recuperación del metal precioso [2, 3].

En este trabajo, se estudiaron los aspectos cinéticos de la precipitación de oro empleando polvo de zinc y de aluminio como agentes cementantes, sin desoxigenar las soluciones previamente. Se analizaron las variaciones de las concentraciones de los agentes reductores, de cobre y de oro y se determinaron energías de activación para el caso de la cementación con Zn empleando la ecuación empírica de Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación de Arrhenius

Según esta ecuación, k aumenta de modo exponencial cuando aumenta la temperatura. También se encuentra la energía de activación (Ea), la cual está relacionada con la barrera de energía que deben superar los reactivos para transformarse en productos, un valor elevado de la misma provoca un valor reducido de k y por lo tanto de la velocidad. Sus dimensiones son de energía por cada mol. El modo más cómodo de trabajar con la ecuación de Arrhenius es transformarla en su forma linealizada. Si se aplican logaritmos neperianos a ambos lados de la igualdad, se obtiene:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ecuación de Arrhenius linealizada.

Ésta es la ecuación de una línea recta, donde Y es $\ln k$, X es $1/T$, la ordenada en el origen es $\ln A$ y la pendiente es $-E_a/R$

Es decir que empíricamente podemos tomar los valores de los logaritmos de la concentración en función del inverso de las temperaturas y obtener la pendiente, para poder despejar la E_a .

PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos de cementación se realizaron en un reactor agitado con 0,3 L de solución aurífera de tiosulfato de amonio. Se adicionó de 0,2- 0,5 y 1g de polvo de Al y Zn respectivamente y se agitó durante 20 min a 200 rpm.

Se tomaron muestras de solución a diferentes tiempos, para analizar oro, cobre, cinc y aluminio. Se empleó polvo de cinc de tamaño 98% pasante 44 μm y polvo de Al malla 300 con 99,5 % pureza.

Las soluciones se prepararon sintéticamente a partir de oro fino, título 9999, empleando como reactivos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (grado analítico). La solución empleada en los ensayos fue $2,5 \times 10^{-5} \text{ M Au}$, $5 \times 10^{-3} \text{ M Cu}$, 1 M NH_3 y $0,5 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Los metales en solución fueron analizados por ICP (equipo Perkin Elmer Optima 7300 DV). Además se emplearon para otras mediciones un pHmetro HANNA HI221, un oxímetro WTW Oxi 330/Set y un medidor de potencial HANNA HI3131.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparación de la cementación con cinc y aluminio.

En las Figuras 1 y 2 se grafica la concentración de oro expresado en ppm en función del tiempo de reacción expresado en minutos para diferentes concentraciones de cinc y aluminio respectivamente 0,2 g/L - 0,5 g/L y 1 g/L.

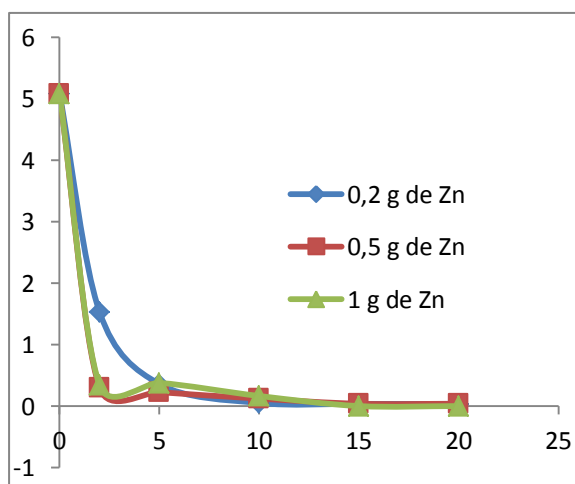


FIGURA 1. Concentración de oro en ppm Para diferentes masas de cinc en función del tiempo en minutos.

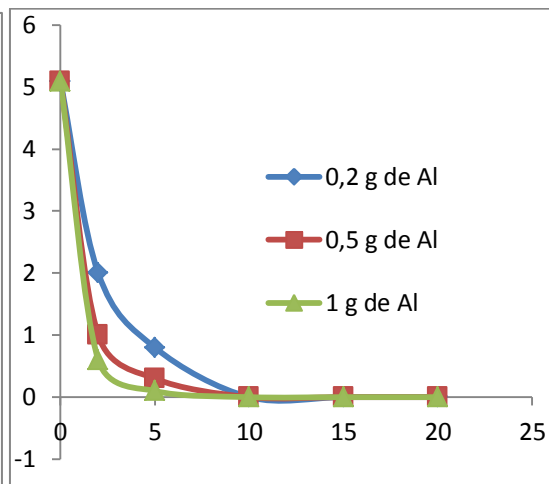


FIGURA 2. Concentración de oro en ppm diferentes masas de Al en función del tiempo en minutos.

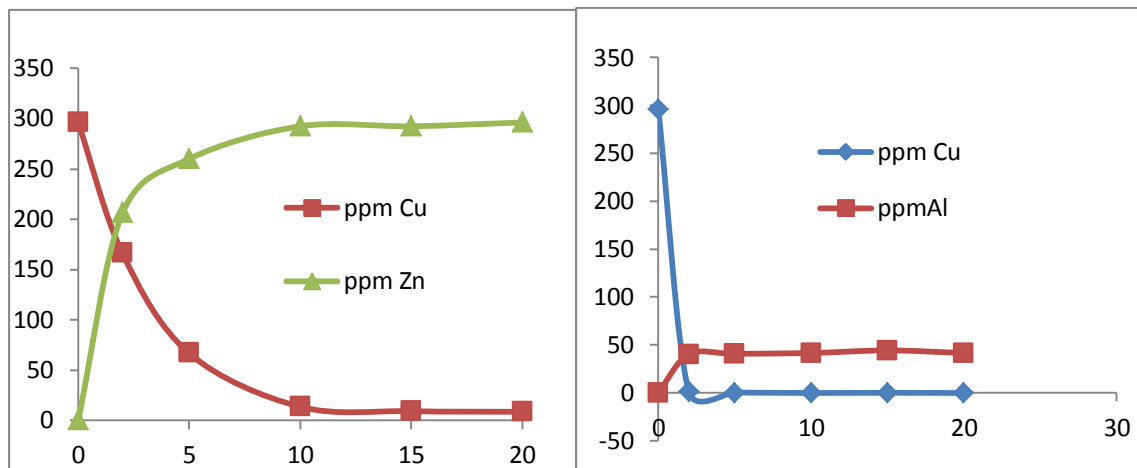


FIGURA 3. Concentración de cobre y cinc vs. tiempo en minutos

FIGURA 4. Concentración de cobre y Al vs. tiempo en minutos

En las Figuras 3 y 4 se grafica la concentración de cobre en función del tiempo de reacción expresado en minutos para diferentes masas de agente reductor. Se observa una disminución de la concentración de cobre en ambos casos en una relación estequiométrica con el agente reductor.

Cementación con cinc

TABLA 1. Valores iniciales y finales de algunos parámetros.

Parámetro	Inicial	Final
Tiempo (minutos)	0	20
Potencial (V/ENH)	0,15	-0,91
pH	10,8	10,8
Concentración de oxígeno disuelto (mg/L)	0,25	0,20

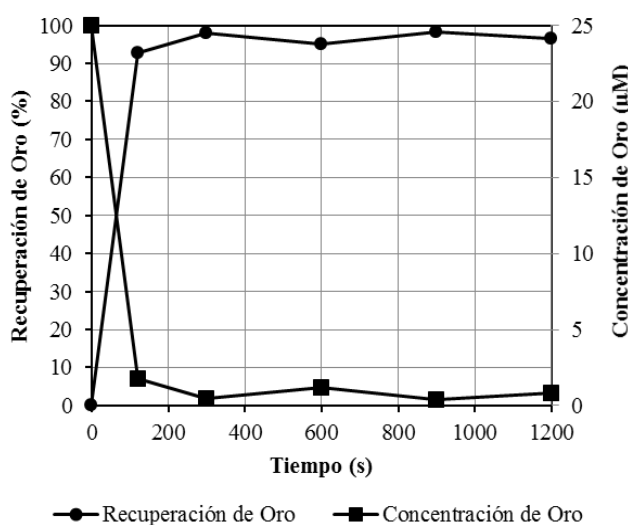
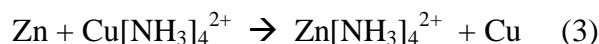


FIGURA 5. Recuperación de oro y concentración de oro vs. Tiempo en s

La curva de recuperación vs. tiempo (Figura 5) muestra una rápida cinética de cementación del oro. A los 20 minutos la recuperación resultó 92,8% y la final fue 96,7%.

Las curvas de concentración de cobre y cinc en función del tiempo (Figura 3) muestran que mayoritariamente el cinc disuelto se originó en la precipitación del cobre, ya que las cantidades disueltas y precipitadas son prácticamente equimolares. [4][5] Esto podría deberse a la siguiente reacción de cementación del cobre:



Los valores iniciales y finales del potencial y del pH (Tabla 1), validan la información brindada por los diagramas Eh-pH. Los valores iniciales de Eh = 0,15 V y pH = 10,8 corresponden a zonas de los diagramas de los sistemas Cu-N-S-H₂O y Au-N-S-H₂O donde el cobre y el oro permanecen en solución como complejos. Los valores finales de Eh = -0,91 V y pH = 10,8 corresponden a zonas de los diagramas donde el cobre y el oro están en estado metálico.

Cálculo de energía de activación para la cementación con cinc

Se tomaron las concentraciones de oro en ppm a los 15 minutos de comenzada la reacción para diferentes temperaturas 10°C, 20°C, 37°C y 50°C. En la Figura 6 se observa la forma linealizada de la ecuación de Arrhenius cuya pendiente es -1.858 cal/mol lo que indica que la Ea es de 15,43 kJ/mol.[7]

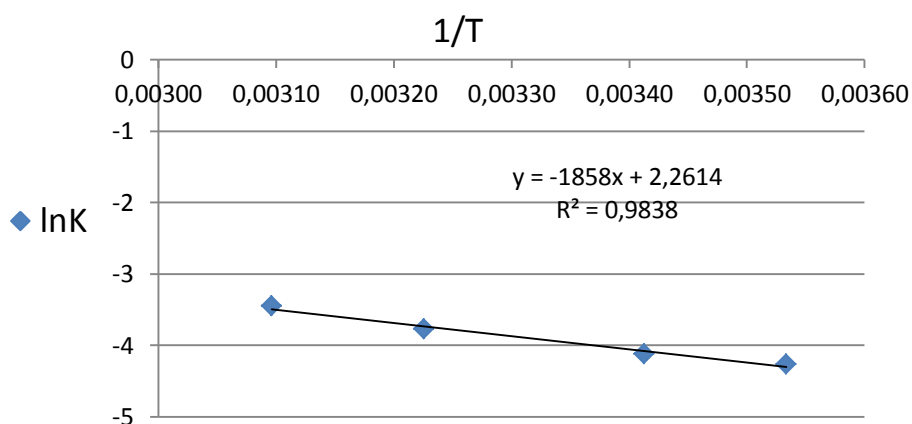


FIGURA 6. Cálculo empírico de la energía de activación

CONCLUSIONES

Respecto de la comparación de la recuperación de oro con cinc y aluminio se puede concluir que ambos reductores tienen recuperaciones superiores al 95%, por ello pueden emplearse como agentes cementantes del oro desde soluciones amoniacales. Si bien el aluminio genera compuestos insolubles que dificultan su uso. Por ello se recomienda el empleo de cinc.

El principal inconveniente es que también precipitan de la solución el cobre, que en su estado cúprico, es el oxidante del proceso de lixiviación del oro. Si bien este aspecto favorece la recuperación de oro implica el empleo de un método para la posterior recuperación de cobre. El mayor consumo de polvo de cinc y de aluminio se debió a la reducción del cobre, cuya reacción de cementación resultó equimolar en ambos casos.

La curva de recuperación vs. tiempo (Figura 5) muestra una rápida cinética de cementación del oro con cinc, a los 20 minutos resultó 92,8% mientras que la recuperación final fue de 96,7%.

Para la cementación con cinc, sin desoxigenación previa, la energía de activación determinada experimentalmente a partir de la representación de $\ln k$ frente a $1/T$ resultó aproximadamente 15 kJ/mol, el cual es un valor muy similar al encontrado para procesos con desoxigenación previa. Esto indica un control difusivo para la reacción en ambos casos.

BIBLIOGRAFIA

1. M. G. Aylmore, D. M. Muir. "Thiosulfate leaching of gold-a review". *Minerals Engineering*. 14, 135-174. 2001.
2. R Navarro, C. Vargas, R. Alvarez y E. J. Alguacil. "Gold cementation with zinc powder from leaching solutions with ammonia-thiosulphate". *Rev. Metal Madrid*. Vol. Extr. 6973. 2005.
3. C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, F. Veglio, S. Ubaldini, "Thiosulfate leaching for gold hydrometallurgy". *Hydrometallurgy*. 39, 265-276.1995.
4. H. Arima, T. Fujita, W. Yen. "Gold cementation from ammonium thiosulfate by zinc, copper and aluminium powders". *Materials Transactions*, 43 (3), 485-493. 2009.
5. A. C. Grosse, G. W. Dicoski, M. T. Shaw, P. R. Haddad. "Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulphate leach liquors". *Hydrometallurgy* 69, 1-21. 2003.
6. P. Navarro, R. Alvarez, C. Vargas, F. J. Alguacil."On the use of zinc for gold cementation from ammoniacal-thiosulphate solutions". *Minerals Engineering*, 17, 825-831. 2004.
7. P. Navarro, C. Vargas, FJ. Alguacil y R. Alvarez. "Application of kinetics models on gold cementation by zinc from thiosulphate and ammonia solutions". *Rev. Metal Madrid*. 69-73. 2005.

MODELACIÓN DE ENSAYOS DE MINERAL EN COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN

MODELING TEST OF MINERAL IN COLUMN LEACH

Delahaye, C.H.¹, Berenguer, T.A.¹, Bilbao, M.A.¹, Gatica, G.¹

¹ Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador San Martín 1109 oeste, 5400, San Juan, Argentina.
delahaye@unsj.edu.ar

RESUMEN

El flujo de solución extractiva en pilas de lixiviación depende en gran medida de los parámetros hidráulicos del mineral apilado. Las propiedades físicas del mineral, conductividad hidráulica, curva de retención, humedad inicial, así como las condiciones del apilamiento y el método de riego influyen significativamente en el rendimiento de la operación.

En este trabajo se modelan numéricamente ensayos realizados en columnas de lixiviación del mineral de la pila de lixiviación del proyecto minero Gualcamayo, ubicado en el Departamento Jáchal, San Juan. El objetivo es comprender la influencia de las distintas propiedades del mineral sobre las condiciones de flujo de la solución a través de la columna de lixiviación.

La metodología se basa en la aplicación del método de elementos finitos, dentro del marco de la mecánica de los suelos no saturados, para simular ensayos en columnas de lixiviación de muestras de mineral obtenidas de la pila de lixiviación. El primer paso es realizar una caracterización geotécnica del mineral a partir de la cual se obtienen sus propiedades físicas e hidráulicas no saturadas más importantes: curva de retención y conductividad hidráulica. En una segunda etapa se modela el flujo de la solución respetando las condiciones reales del ensayo.

Los resultados indican que los flujos de solución en la columna de lixiviación se incrementan o disminuyen en función de las condiciones iniciales del mineral y de la tasa de riego utilizada, favoreciendo en algunos casos la formación de vías preferenciales de circulación, que dejan regiones del mineral sin riego o con poco riego, afectando el rendimiento en la recuperación del metal precioso.

Palabras Clave: columna, lixiviación, modelación, elementos finitos, flujo no saturado.

ABSTRACT

The flow of extractive solution in leaching heap depends largely on the hydraulic parameters of the heap ore. The physical properties of the mineral, hydraulic conductivity, retention curve, initial humidity, as well as the conditions of the stacking and the irrigation method influence significantly the performance of the operation.

In this paper, it is performed the numerical modeling of leaching column tests of ore of the leaching heap from the Gualcamayo mining project, located in the Jáchal Department, San Juan. The aim is to understand the influence of the different properties of the mineral on the flow conditions of the solution through the leaching column.

The methodology is based on the application of the finite element method, under the frame of the mechanics of unsaturated soils, in order to simulate the tests of ore samples from heap in the leaching column.

The first stage is to carry out a geotechnical characterization of the ore from which its most important physical and unsaturated hydraulic properties are obtained, such as the retention curve and hydraulic conductivity. In the second stage the flow of solution is modeled according to the actual conditions of the column test.

The results indicate an increase or decrease of the solution flow in the leaching column depending on the initial mineral conditions and the rate of irrigation flow used. This leads in some cases to the formation of preferential pathways, leaving some mineral regions without or with little irrigation which affects the efficiency of the recovery of precious metal.

Keywords: column, leaching, modeling, finite elements, unsaturated flow.

INTRODUCCIÓN

El análisis de la influencia de las distintas propiedades del mineral sobre las condiciones de flujo de la solución en ensayos en columnas de lixiviación puede realizarse utilizando un modelo hidromecánico basado en el método de los elementos finitos. El mineral se coloca en la columna de lixiviación en estado no saturado, respetando las condiciones de humedad inicial y de riego con solución extractiva del mineral en la pila de lixiviación. Para estas condiciones de ensayo, el uso de un modelo hidromecánico basado en la mecánica de los medios no saturados constituye una herramienta adecuada, ya que permite conocer la evolución y disipación de las presiones de poros en el interior de la columna, así como determinar las condiciones de flujo para distintas propiedades del mineral, condiciones de ensayo y tasas de riego de solución extractiva [1].

SISTEMA DE CÁLCULO

En este trabajo se ha utilizado el Sistema de Cálculo CODE-BRIGHT [2], basado en el método de los elementos finitos. CODE_BRIGHT resuelve el problema del flujo de gas (aire) y líquido (agua, solución extractiva) en un medio no-saturado que deforma a medida que se producen cambios en los esfuerzos totales y/o las presiones de gas y de líquido. Las variables independientes de la formulación son la presión de gas (P_g), la presión de líquido (P_l) y el vector desplazamiento (\mathbf{u}). Los flujos advectivos y difusivos se calculan a través de las leyes generales de Darcy y Fick respectivamente. La parte mecánica se formula en términos de dos campos de esfuerzos independientes: tensión neta, ($\sigma' = \sigma - P_g \mathbf{m}$, $\sigma =$ tensión total, $\mathbf{m}^T =$ vector auxiliar [1,1,1,0,0,0]) y succión matricial ($s = P_g - P_l$). El programa resuelve simultáneamente las ecuaciones de balance de masa de aire, balance de masa de líquido y la ecuación de equilibrio mecánico.

En los análisis realizados se ha resuelto únicamente el flujo de líquido. La presión de gas se ha mantenido constante e igual a la presión atmosférica, lo que está de acuerdo con la baja humedad inicial del mineral de la pila que permite que el aire se mueva libremente en el interior de la columna a medida que avanza el frente de humectación. No se ha considerado el acoplamiento mecánico, lo que significa que la distribución de porosidades y permeabilidades en el mineral de la columna se mantiene constante en el tiempo (comportamiento rígido). El líquido se mueve a través de la columna de acuerdo con la ley de Darcy:

$$\mathbf{v}_l = -(\mathbf{K}_l / \gamma_l)(\nabla P_l - \rho_l \mathbf{g}) \quad (1)$$

γ_l es el peso específico del líquido. La densidad del líquido se calcula por $\rho_l = \rho_{l0} \exp[\beta(P_l - P_{l0})]$, $\beta =$ compresibilidad del líquido, ρ_{l0} y P_{l0} son la densidad y la presión de líquido a T_0 (temperatura de referencia). $\mathbf{K}_l = \mathbf{K} k_{rl} (\rho_l \mathbf{g} / \mu_l)$ es el tensor

permeabilidad al líquido. El tensor permeabilidad intrínseca, \mathbf{K} , depende de la estructura porosa del terreno y está dado por:

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 \frac{n^3}{(1-n)^2} \frac{(1-n_0)^2}{n_0^3} \quad (\text{modelo de Kozeny}) \quad (2)$$

donde \mathbf{K}_0 es la permeabilidad intrínseca correspondiente a n_0 (porosidad de referencia). k_{rl} es la permeabilidad relativa al líquido, la cual controla la variación de la permeabilidad en régimen no saturado. μ_l es la viscosidad dinámica del líquido. g es la aceleración de la gravedad. Para resolver la ecuación de balance del líquido es necesario definir la permeabilidad relativa al líquido como una función del grado de saturación (o de la succión) y la curva de retención del líquido, relación entre el grado de saturación y la succión. Varias expresiones [3] se han propuesto para expresar estas relaciones.

En general, la permeabilidad relativa al líquido (k_{rl}) se hace dependiente del grado de saturación efectivo, S_e , que se expresa por $S_e = \frac{S_l - S_{rl}}{S_{ls} - S_{rl}} \leq 1$, donde S_l es el grado de saturación, S_{rl} el grado de saturación residual y S_{ls} el grado de saturación máximo.

La permeabilidad relativa al líquido se ha calculado utilizando el modelo de van Genuchten:

$$k_{rl} = S_e^{1/2} \left(1 - \left(1 - S_e^{1/\lambda} \right)^\lambda \right)^2 \quad (3)$$

donde λ es un parámetro del material.

Para la curva de retención del líquido, que relaciona el grado de saturación con la succión, $s = P_g - P_l$, se ha adoptado también el modelo de van Genuchten:

$$S_e = \frac{S_l - S_{rl}}{S_{ls} - S_{rl}} = \left(1 + \left(\frac{s}{P_o} \right)^{1-\lambda} \right)^{-\lambda} \quad (4)$$

donde P_o y λ son parámetros del material. En los análisis llevados a cabo no se han tenido en cuenta los efectos de histéresis de la curva de retención.

CARACTERIZACIÓN GEOTÉCNICA DEL MINERAL

En la caracterización geotécnica del mineral de la pila de Gualcamayo se ha seleccionado como conjunto de parámetros de referencia las propiedades básicas de muestras de mineral provenientes de celdas seleccionadas de la pila de lixiviación. Estas muestras fueron utilizadas en los ensayos en columnas de lixiviación realizados en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Mineras de la UNSJ.

Las propiedades hidráulicas no saturadas se han estimado a partir de ensayos de propiedades índices del mineral utilizado en ensayos en columnas de lixiviación realizados en el laboratorio de la Mina Gualcamayo. Las curvas de retención y de permeabilidad relativa al líquido se han estimado mediante la utilización del modelo de van Genuchten (ecuaciones 3 y 4), a partir de la curva granulométrica completa del mineral. La Figura 1 muestra la curva de retención del mineral estimada siguiendo el procedimiento indicado en [4], fundamentado en

dos ecuaciones: el modelo de la curva de retención del suelo y el modelo de la curva granulométrica del suelo [5]. Esta curva representa la mejor aproximación a los datos de laboratorio para el mineral correspondiente a la "columna promedio". También se han representado las curvas límites correspondiente a material fino y material grueso, con porosidades 20% menor y 20% mayor que la porosidad de la "columna promedio", respectivamente. La permeabilidad relativa al líquido para la "columna promedio" se muestra en la Figura 2. La derivación del conjunto completo de parámetros del mineral utilizados en la modelación se describe en detalle en Delahaye y Onorato [6].

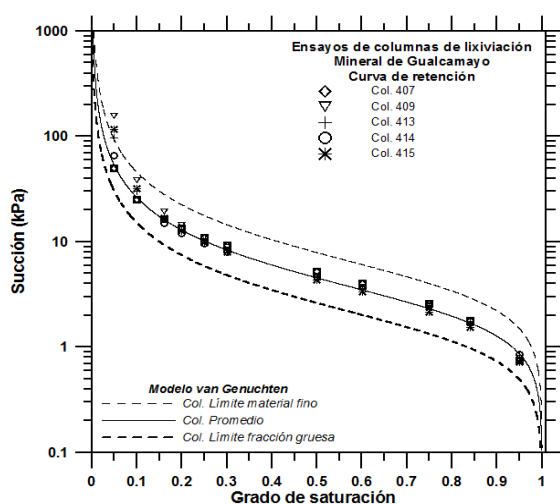


Figura 1. Curva de retención del mineral.

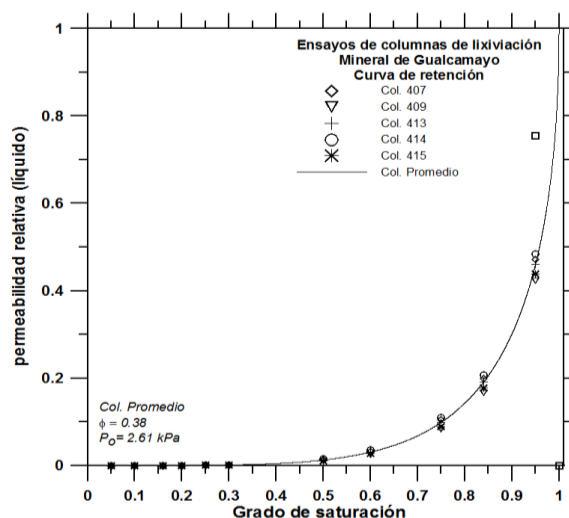


Figura 2. Permeabilidad relativa al líquido.

MODELACIÓN DE ENSAYOS EN COLUMNA DE LIXIVIACIÓN

Se han modelado 10 ensayos en columnas de lixiviación, denominados C1, C2,..., C10, llevados a cabo en columnas de lixiviación de 0.15m de diámetro y 2m de altura, los cuales fueron realizados en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Mineras de la UNSJ. Se ha utilizado un modelo de elementos finitos bidimensional (2D) con simetría de revolución alrededor del eje central de la columna. La geometría del modelo consta de 630 nodos y 520 elementos cuadrangulares lineales. El riego se simula imponiendo un flujo de líquido constante sobre el contorno superior de la región. Sobre el contorno inferior se impone las condiciones de una superficie de filtración (sólo flujo de salida permitido). Los contornos laterales de la zona de estudio se asumen impermeables. Las condiciones iniciales del mineral son la humedad inicial w_0 y la porosidad inicial n_0 correspondiente al inicio del riego (tiempo $T=0$). Se han utilizado las curvas de retención y de permeabilidades relativas al líquido correspondientes a la "columna promedio" (Figura 1 y 2) y una tasa de riego j_i , porosidad inicial n_0 y humedad inicial w_0 igual a la empleada en cada uno de los ensayos en columna realizados en el laboratorio. El tiempo de inicio de salida de solución (Tb) por la sección inferior de la columna, para cada ensayo, fue ajustado variando la conductividad hidráulica saturada K_{ws} del mineral. En la Figura 3 se ha representado la respuesta del modelo ajustado a los resultados medidos en los ensayos de laboratorio para las columnas C1 y C3 (muestra compósito A), C6 (muestra compósito B), C8 (muestra compósito D), C9 (muestra Portezuelo Blanco Grueso) y Cprom (muestra promedio). En la Figura 4 se muestra la respuesta del modelo de la columna C3 para tres tasas de riego: $j_i = 12, 18$ y 24 l/h/m^2 . También se incluye la respuesta de la columna promedio Cprom para las curvas de retención correspondiente al promedio, límite del material fino y límite del material grueso, respectivamente.

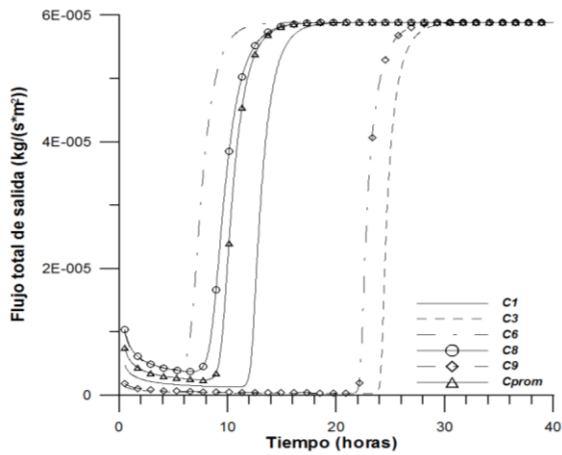


Figura 3. Curva de retención del mineral.

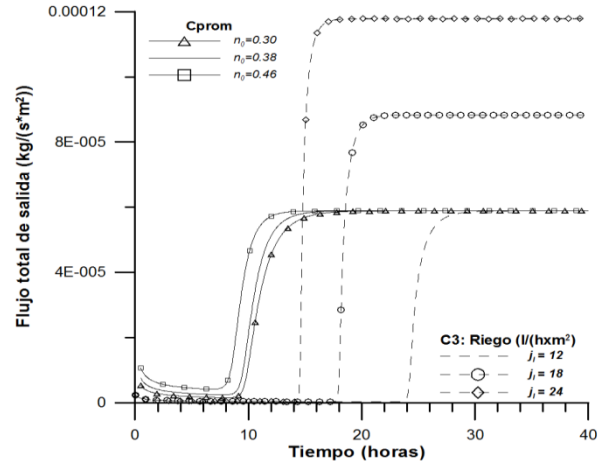


Figura 4. Curva de retención del mineral.

Para las condiciones de cada ensayo, el ajuste de los Tb mayores corresponden a valores menores de Kws . Asimismo, el grado de saturación final S_{lf} del mineral de la columna aumenta con el aumento de la tasa de riego (columna C3) y con la disminución de la porosidad (columna Cprom). En la Tabla 1 se han resumido los valores de los parámetros iniciales (n_0 , w_0), los parámetros ajustados (Tb , Kws) y el grado de saturación final (S_{lf}) resultante para los ensayos representados en las Figuras 3 y 4.

En la Figura 5 se ha representado el porcentaje de extracción de Au medido y calculado para los 10 ensayos en columnas de lixiviación. El cálculo del porcentaje de extracción de Au se ha obtenido utilizando el modelo de Fick, asignando una concentración de metal precioso distribuida uniformemente en el mineral de la columna, previo al inicio del riego, compatible con la ley de cabeza calculada para la muestra utilizada en cada ensayo. El ajuste obtenido se considera adecuado.

CONCLUSIONES

Las conclusiones del trabajo son las siguientes:

- El modelo de elementos finitos utilizado en la modelación, basado en la mecánica de los medios no saturados, constituye una herramienta adecuada para modelar la complejidad del ensayo en columna de lixiviación.
- El modelo permite conocer la evolución de la presión de poros y del grado de saturación (o contenido de humedad) a medida que se realiza el ensayo.
- Se pueden ajustar adecuadamente algunas variables del ensayo a partir del conocimiento de propiedades geotécnicas básicas.
- Puede representarse adecuadamente la evolución del porcentaje de extracción del metal precioso obtenida en el ensayo.
- Los resultados muestran que en función de las características geotécnicas del mineral, se pueden alcanzar grados de saturación importantes, con la posibilidad de saturar el mineral, lo que podría conducir a la formación de vías preferenciales de flujo o bien poner en riesgo la estabilidad de la pila de lixiviación.

Tabla1. Parámetros de entrada, ajustados y resultantes de la modelación.

Columna	j_i (l/h/m ²)	T_b (h)	n_0	w_0 (%)	Kws (m/s)	S_{lf} (%)
C1	12	11.8	0.36	3.9	1.3×10^{-3}	36.2
C3	12	24.3	0.36	3.6	1.5×10^{-4}	56.7
C3	18	14.4	0.36	3.6	1.5×10^{-4}	61.4
C3	24	17.9	0.36	3.6	1.5×10^{-4}	65.1
C6	12	6.4	0.34	2.0	5×10^{-3}	26.9
C8	12	7.8	0.42	1.7	4.5×10^{-3}	27.4
C9	12	22.	0.37	4.2	2.3×10^{-4}	51.8
Cprom	12	9.1	0.38	3.2	2.7×10^{-3}	30.6
Cprom	12	9.6	0.30	3.2	2.7×10^{-3}	36.9
Cprom	12	8.1	0.46	3.2	2.7×10^{-3}	25.2

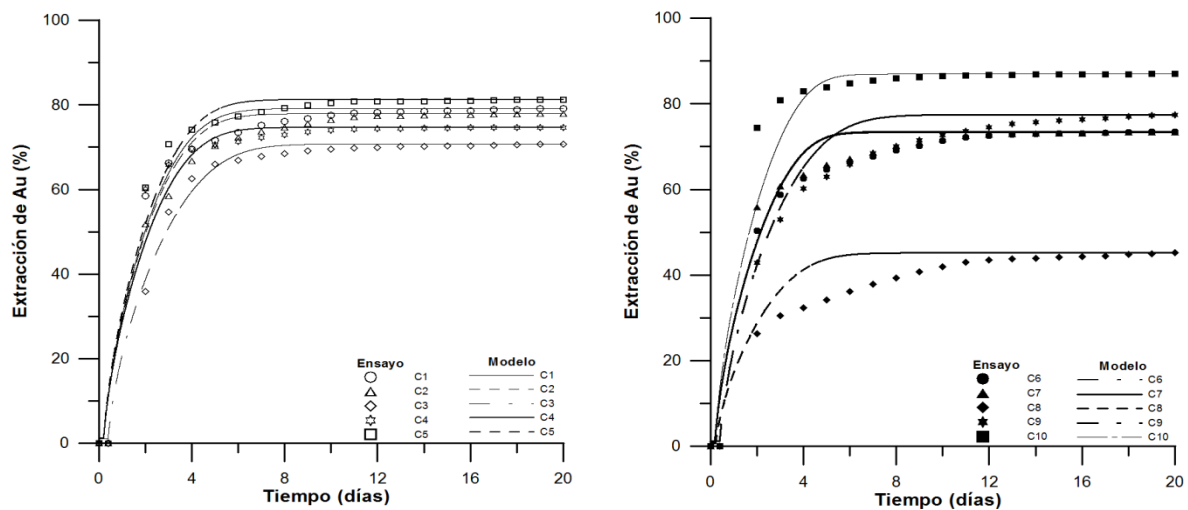


Figura 5. Porcentaje de extracción del metal precioso medido y calculado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Investigaciones Mineras, al Departamento de Ingeniería de Minas y a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de San Juan, el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. O'Kane Consultant Inc. "Demostration of the Application of Unsaturated Zone Hydrology for Heap Leach Optimization". Industrial Research Assistance Program and O'Kane Consultants Inc. 2000.
2. Olivella, S., Carrera, J., Gens, A. y E. Alonso. "Nonisothermal multiphase flow of brine and gas through saline media". *Transport in porous media*, 15, 271-293. 1994.
3. Alonso, E., Gens, A. Y D.W. High. "Special problem soils". General report. Proc. 9th Europ. Conf. Soil Mech. Fdn. Engng., Dublin, 3, 1087-1146. 1987.
4. Torres Hernández, G. "Estimating the Soil-Water Characteristic Curve Using Grain Size Analysis and Plasticity Index". Thesis. Arizona State University. 2011.
5. Fredlund, D.G. and Xing, A. "Equations for the soil-water characteristic curve". *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 31: 521-532, NRC. 1994.
6. Delahaye, C. y Onorato, M. "Caracterización geotécnica e hidrometalúrgica del mineral de la Mina de Gualcamayo". Informe Técnico Interno. Instituto de Investigaciones Mineras. FI-UNSJ, 48 pp. 2013.

ESTUDIO CINÉTICO PRELIMINAR DE LA LIXIVIACIÓN DEL LiCoO₂ CON HNO₃ **PRELIMINARY KINETIC STUDY OF THE LEACHING OF LiCoO₂ WITH HNO₃**

M. Laura Grasso¹, Eliana G. Pinna^{1,2}, Jorge A. González^{1,2}, Mario H. Rodríguez¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales, FCEN-UNCuyo, Padre Contreras 1300, C.P. 5500. Parque Gral. San Martín, Mendoza, Argentina.

²Instituto de Investigaciones en Tecnología en Química INTEQUI- CONICET, Pedernera y Chacabuco, C.P.5700. San Luis, Argentina.

E-mail: grassomarialaura@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se expone el estudio cinético de la lixiviación del LiCoO₂ contenido en los cátodos de LIBs utilizando HNO₃. Los ensayos fueron realizados en un reactor cerrado colocado sobre una unidad de control de temperatura y agitación. Como condiciones estándar se fijaron una concentración de agente lixivante de 5% (v/v), una velocidad de agitación de 330 rpm y una relación sólido-líquido de 0,8% (p/v). Se estudiaron tres temperaturas: 30, 50 y 70°C en intervalos de tiempo de reacción de: 1, 5, 10, 15, 30, 60, y 90 minutos. Tanto reactivos como productos fueron caracterizados mediante Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de barrido (MEB). Utilizando el software MODELADO, los datos experimentales de la disolución del material catódico fueron procesados, para luego, seleccionar aquel modelo que se ajustara a las características del sistema bajo estudio y que presentara el menor valor de error de regresión. El modelo resultante se basa en la teoría de “nucleación y crecimiento”, representado por la ecuación: $\ln(1-X) = -b_1 [\ln(1+b_2t) - b_2t/(1+b_2t)]$.

Palabras Clave: lixiviación, LiCoO₂, litio, cobalto, cinética.

ABSTRACT

In the present work we expose the kinetic study of leaching of LiCoO₂ content in the cathode of LIBs with HNO₃. The assays were made in a closed reactor placed on a temperature and stirring speed control unit. As standard conditions were set a concentration of the agent leaching of 5%(v/v), speed stirring of 330 rpm, liquid-solid ratio of 0,8% (w/v), and were study three temperatures: 30,50 and 70°C on intervals of time: 1, 5, 10,30,60 y 90 minutes. The reactivos and products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Using the software MODELADO, the experimental data of dissolution of cathodic material were processed, choosing then the model that would fit the characteristics of the system under study with the lowest value regression error. This model is based on the theory of “nucleation and growth of nuclei”, represent by equation: $\ln(1-X) = -b_1 [\ln(1+b_2t) - b_2t/(1+b_2t)]$.

Keywords: leaching, LiCoO₂, lithium, cobalt, kinetic.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de dispositivos de origen electrónicos cada vez más sofisticados respecto a sus aplicaciones genera interrogantes respecto al destino final de los materiales constituyentes de dichos dispositivos, los cuales pueden tener valor comercial o cuya

acumulación implicar un daño al ambiente por su acumulación. Un problema de estudio actual es el desarrollo de diferentes métodos de tratamiento, reciclado y recuperación de dichos materiales. Entre los materiales mayormente desechados se encuentran los que componen a las baterías ion-Li agotadas (LIBs), las cuales presentan recubrimientos plásticos, láminas de cobre y aluminio, y compuestos tales como óxidos de litio y cobalto.

En la bibliografía, podemos hallar numerosos trabajos referidos al reciclado de los materiales que componen a las LIBs. En estos, se proponen procesos físicos para separar las partes constitutivas de las baterías y procesos químicos destinados a la disolución de los componentes, como por ejemplo la lixiviación ácida [1,2], alcalina [3] y/o reductora [4,5] y la biolixiviación [6]. Un aspecto a estudiar en estos procesos de reciclado y recuperación es la factibilidad de aplicarlos a escala industrial. El conocimiento respecto a la cinética de las reacciones químicas involucradas, permitiría optimizar condiciones experimentales al diseñar plantas de tratamiento para una gran cantidad de esta clase de residuos de origen electrónico. Existen trabajos referidos a la cinética de lixiviación en sistemas tales como $\text{LiCoO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ [1], $\text{LiCoO}_2\text{-HCl}$ [2], $\text{LiCoO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaHSO}_3$ [4] y $\text{LiCoO}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ [5]. En cada uno de ellos, se representan gráficas experimentales de la recuperación de cada metal en función del tiempo y la temperatura de reacción; para luego, ajustar estos valores a diferentes modelos matemáticos. Cada uno de estos modelos proporciona información sobre constantes de velocidad de la reacción, y parámetros que permiten estimar los valores de las energías de activación.

En este trabajo se propone estudiar la cinética de la reacción de lixiviación del sistema $\text{LiCoO}_2\text{-HNO}_3$ (cuyas condiciones experimentales fueron optimizadas en un trabajo anterior [7]), para establecer un modelo de reacción y determinar las etapas controlantes de la misma.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El material de partida fue obtenido por raspado, molienda y tamizado del material adherido al cátodo LIBs descargadas y desmanteladas manualmente. El agente lixivante utilizado en este trabajo fue ácido nítrico marca Biopack de calidad analítica.

La identificación química de las muestras se realizó mediante Difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro marca Rigaku, Modelo: D-Max III C, 35 kV y 30 mA, $\text{Cu K}\alpha$ y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm. Además, la morfología de las muestras fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio LEO 1450VP. Mientras que la cuantificación de Li^+ y Co^{2+} fue realizada mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) utilizando un equipo Varian SpectrAA 55B con lámpara de cátodo hueco.

Procedimiento Experimental

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor cerrado colocado sobre una unidad de control de temperatura y velocidad de agitación, con un sistema de extracción discontinuo para la toma de muestra consistente en una jeringa de 10 mL. Conociendo previamente condiciones óptimas para la reacción de lixiviación del LiCoO_2 , se fijaron las siguientes condiciones experimentales: concentración de HNO_3 de 5% v/v, relación sólido líquido al 0,8% p/v, volumen de reacción de 800 mL y velocidad de agitación de 330 rpm. El estudio cinético del sistema se realizó a tres temperaturas (30, 50 y 70°C) y a tiempos de reacción entre 1,5, 10, 15, 30, 60, y 90 minutos.

Para una dada temperatura y tiempo de reacción se tomó 1 mL de muestra, que luego, fue diluida hasta alcanzar un rango de concentraciones adecuado para cuantificar litio y cobalto mediante Espectroscopía de Absorción Atómica. Con estos datos se calculó la conversión X para cada metal, utilizando la siguiente expresión:

$$X = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (1)$$

Siendo, X la conversión, C_i la concentración inicial del metal en el sólido reactivo y C_f la concentración final en la muestra.

Tratamiento cinético

Los valores de la conversión de los metales fueron procesados individualmente mediante el Software MODELADO [8], en el cual se correlacionaron con 32 modelos cinéticos diferentes y se seleccionó como más probable aquel que presentara el menor valor de error de regresión adjunto a cada temperatura y que se ajustara a las hipótesis planteadas para el sistema bajo estudio. Las hipótesis adoptadas en este trabajo fueron: el sólido reactivo presenta cristalinidad (no es amorfo), presenta baja porosidad y sus partículas presentan formas irregulares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la muestra

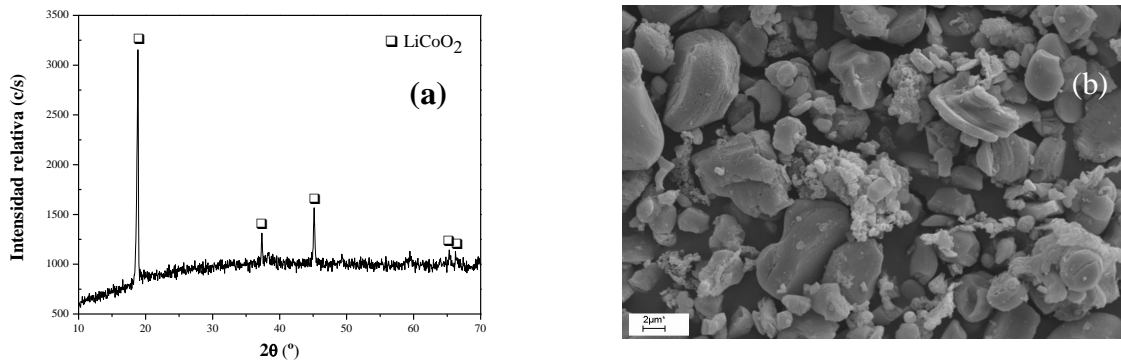


Figura 1: Caracterización de la muestra por DRX (a) y MEB (b)

Mediante difracción de rayos X se detectó en la muestra la presencia de un compuesto cristalino correspondiente al óxido mixto de litio y cobalto (ICDD01-075-0532) (Figura 1(a)). En la micrografía (Figura 1(b)) observamos partículas de tamaño y formas irregulares.

Caracterización de los residuos

En el difractograma del residuo obtenido en los ensayos de lixiviación pueden detectarse dos fases distintas: una del óxido mixto (ICDD 00-036-1004) no disuelto y otra fase empobrecida en litio (ICDD 00-081-1957) (Figura 2 (a)). Por otra parte, en la imagen MEB (Figura 2(b)) se puede observar que casi todas las partículas del óxido han sido atacadas no uniformemente con la formación de “huecos” que crecen desde la superficie hacia el interior del sólido.

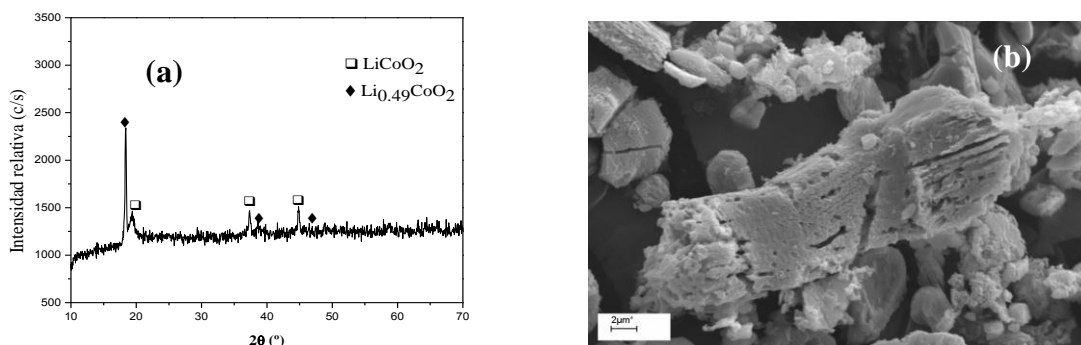


Figura 2: Caracterización de los residuos de la lixiviación por DRX(a) y MEB (b).

Modelado de la reacción $\text{LiCoO}_2\text{-HNO}_3$

Una vez realizado el tratamiento cinético de los datos experimentales para litio y cobalto, se seleccionó el mismo modelo para la disolución de ambos metales siguiendo los criterios mencionados anteriormente. En la Figura 3 se grafican los valores de conversión $X_{\text{experimentales}}$ y los $X_{\text{teóricos}}$ según el software a diferentes tiempos y temperaturas.

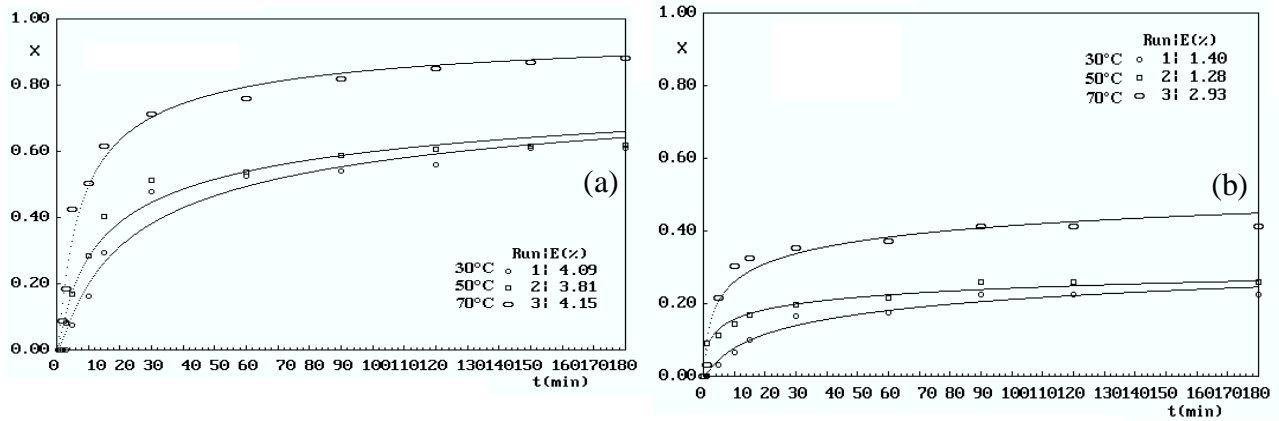


Figura 3: Valores de X experimentales y teóricos según MODELADO para Li (a) y Co (b)

El modelo seleccionado un error de regresión promedio menor al 5% para litio y al 3% para cobalto. Esto podemos visualizarlo en la desviación de la linealidad en la gráfica de $X_{\text{teórico}}$ vs. $X_{\text{experimental}}$.

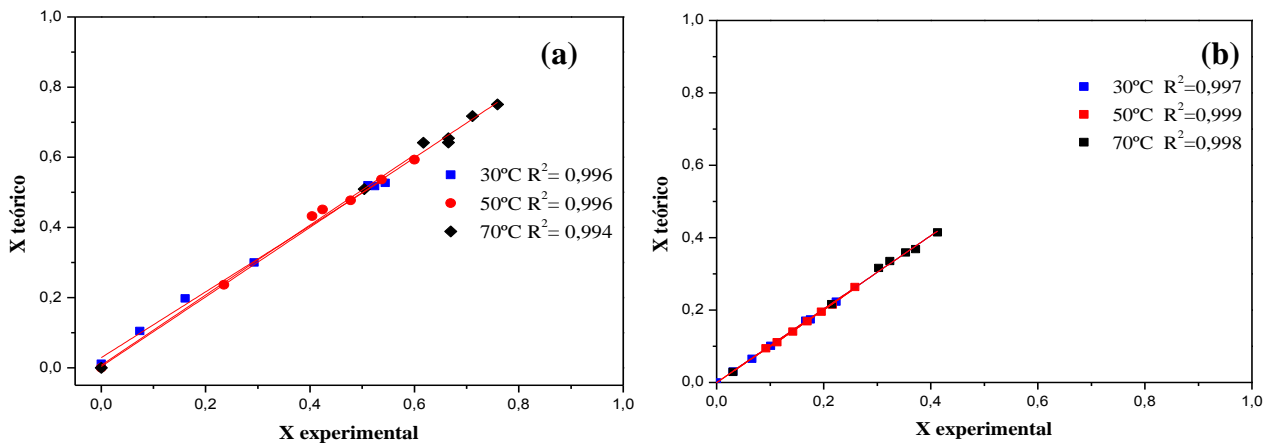


Figura 4: Representación de $X_{\text{teóricas}}$ vs. $X_{\text{experimentales}}$ para Li (a) y Co (b)

Según los autores del software empleado, el modelo seleccionado pertenece al grupo de las Transformaciones de tipo III, basado en la teoría de nucleación y crecimiento. Este supone que a partir del momento en que los reactantes sólido y fluido se ponen en contacto, se forman puntos preferenciales de ataque del reactivo fluido sobre la superficie interfacial, a partir de allí, se inicia y avanza la reacción, manifestándose en la formación de agujeros que crecen desde la superficie hacia el interior de la partícula. Esto puede verificarse en la micrografía del residuo de la lixiviación (Figura 2(b)). Además, este tipo de transformaciones contiene las siguientes hipótesis que se verifican:

(H1) “La reacción transcurre a temperatura constante (reacción isotérmica)”.

(H2) “La velocidad de cambio de la partícula reactante se debe únicamente a una interacción fisicoquímica que la misma experimenta con el fluido que la rodea, quedando excluidos los fenómenos de disgregación o rotura de la partícula y de aglomeración o sinterización con otras partículas”.

(H3) “Sobre la superficie externa de la partícula no hay acumulación de materia de las distintas especies químicas fluidas”.

El modelo seleccionado se representa matemáticamente por la ecuación (2):

$$\ln(1 - X) = -b_1 \left\{ \ln(1 + b_2 t) - \frac{b_2 t}{(1 + b_2 t)} \right\} \quad (2)$$

$$\text{Con: } b_1 = \frac{\sigma_g N_E^\circ \Omega^\circ b M_B r_s}{b_2 \rho d_p} \quad b_2 = k_N N_E^\circ \quad (3)$$

$$\text{y } r_s = k C_{As}^n \quad k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad k_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (4)$$

En los que: b_1 y b_2 son parámetros cinéticos, b un coeficiente estequiométrico del reactivo sólido, t es el tiempo, σ_g es el coeficiente de forma de los núcleos (agrupamientos de moléculas de la nueva fase), N_E° es el número de núcleos por unidad de superficie, Ω° es la superficie inicial externa de la partícula, M_B es el peso molecular del reactivo sólido, r_s es la velocidad de la reacción química, ρ es la densidad del sólido reactivo, d_p es el diámetro de la partícula, k_N es la constante cinética de formación de sitios activos, k , el coeficiente cinético de la reacción, E_1 y E_2 energías de activación de la formación de los sitios activos y de la reacción de disolución de cada metal, respectivamente y A_1 y A_2 factores pre-exponenciales de la ecuación de Arrhenius.

Utilizando el software se obtienen valores de b_1 y b_2 para cada temperatura, y el producto entre ellos da k_1 y k_2 . Representando $\ln k$ vs. $1/T$ (con la temperatura del experimento expresada en la escala absoluta), se obtiene la gráfica de Arrhenius (Figura 5) cuya pendiente nos permite estimar las energías de activación para la disolución de litio y de cobalto contenidos en el LiCoO_2 .

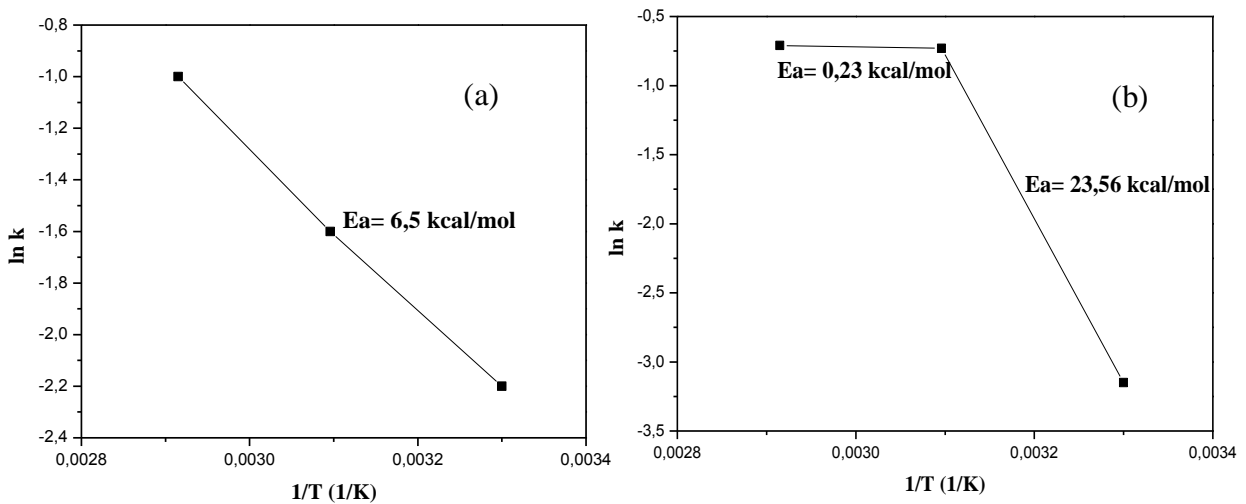


Figura 5: Gráfica de Arrhenius para litio (a) y cobalto (b)

A partir de los cálculos realizados se concluye que la energía de activación para la disolución de litio es de 6,5 kcal/mol por lo que, según Habashi [9] corresponde a un control mixto de la reacción. Para la disolución de cobalto se obtuvieron dos energías de activación: 23,56 kcal/mol (a bajas temperaturas) y 0,23 kcal/mol, correspondiendo a un control químico y difusional, respectivamente. Además, comparando los valores de conversión X a un tiempo dado en las Figuras 3 (a) y 3 (b), claramente se observa que, a un mismo tiempo, “se liberan”

más iones Li^+ que iones Co^{2+} de la estructura del LiCoO_2 , pudiendo evidenciar que la disolución del litio controla la reacción al desestabilizar la estructura cristalina del óxido mixto. Esto ya fue reportado mediante resultados experimentales por Jha y col. [1] y Shuva y col. [2].

4. CONCLUSIONES

A partir del modelado de los valores experimentales obtenidos de la reacción de lixiviación del LiCoO_2 con HNO_3 para la extracción de litio y cobalto, se obtuvo un modelo cuyo error de regresión adjunto es menor al 5% para ambos metales.

Considerando las características observadas del sistema se concluye que la reacción puede modelarse como una Transformación del Tipo III. Esto quiere decir que la superficie del sólido no es uniformemente reactiva, sino que hay puntos en la superficie más susceptibles a ser atacados por el reactivo fluido.

Por último, a partir del cálculo de las energías de activación, se determinó que la disolución del litio presenta un régimen mixto (6,5 kcal/mol) y que la disolución de cobalto tiene un control químico (23,56 kcal/mol) y uno difusional (0,23 kcal/mol).

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Interuniversitario Nacional; a la Secretaria de Ciencia, Técnica y Posgrado; y a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Cuyo. También al Instituto de Investigaciones en Tecnología Química y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

REFERENCIAS

1. Jha, K. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. *Waste Management*, Vol. 33, 1890-1897, 2013.
2. Shuva, M. Dissolution Kinetics of Cathode of Spent Lithium Ion Battery in Hydrochloric Acid Solutions. *Journal of the Institution of Engineers India*. Vol. 94, 13-16, 2013.
3. Nayl, A. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol 112, Article in Press, 2014.
4. Meshram, P. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 281, 418-427, 2015.
5. Lee, C. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*. Vol. 68, 5-10, 2003.
6. Mishra, D. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Management*. Vol. 28, 333-338, 2008.
7. Grasso, M. Lixiviación de cátodos de baterías ión-li agotadas con HNO_3 . XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. 205-210, 2014.
8. Quiroga, O. Modelado, Software para el tratamiento cinético de transformaciones fluido sólido-reactivo, INIQUI (UNSa-CONICET), 2002.
9. Habashi, F. Principles of Extractive Metallurgy. Vol I. Gordon and Breach, 1969.

LIXIVIACIÓN DE MINERALES AURÍFEROS DOBLEMENTE REFRACTARIOS

LEACHING OF DOUBLE REFRACTORY GOLD ORES

Roberto J. Meissl, Victor A. Quinzano, Edith M. Barrera

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan; Av. San Martín 1109 oeste, 5400 San Juan, Argentina.
rmeissl@unsj.edu.ar.

RESUMEN

Se prepararon 2 compósitos (A y B) de muestras del Yacimiento Gualcamayo, Provincia de San Juan. En estos compósitos, el oro está asociado a pirita en una matriz carbonática con presencia de materia carbonosa (MC).

Los compósitos fueron preparados y molidos 100% -147 μm . Se realizaron pruebas de lixiviación por agitación en frascos (BRT) con cianuro de sodio y tiosulfato de amonio, con compósitos sin pre-tratar y pre-tratados por tostación (a 650° C). Además se efectuaron tests de carbón en lixiviación (CIL) con soluciones cianuradas.

Los resultados de la cianuración confirmaron la presencia de preg-robbing en ambos compósitos. Para el compósito A sin pre-tratar, la extracción de oro fue 53,3% en el BRT y 65,1% en el CIL, resultando el preg-robbing 11,8%. Cuando este compósito fue tostado, se obtuvieron extracciones de oro de 76,4% para el BRT y 81,5% para el CIL. Esto indicaría que la tostación contribuye principalmente a liberar el oro de la pirita, pero no elimina el preg-robbing. Las curvas extracción de oro vs. tiempo del BRT, confirmaron el preg-robbing.

Los resultados de la lixiviación con tiosulfato de amonio mostraron que este reactivo minimiza el preg-robbing pero no mejora la disolución del oro de la pirita.

Palabras Clave: lixiviación, oro, minerales refractarios.

ABSTRACT

Two composites (A and B) were prepared from samples of the Gualcamayo Deposit, Province of San Juan. In these composites, the gold is associated with pyrite in a carbonate matrix with presence of carbonaceous matter (CM). The composites were prepared and ground 100 % passing 147 μm . Bottle roll tests (BRT) were realized with sodium cyanide and ammonium thiosulfate reactives, using composites without to roast and roasted (to 650 °C). In addition carbón in leach tests (CIL) were performed by cyanide solutions.

The cyanidation results confirmed the presence of preg-robbing in both composites. For the A composite without to roast, the BRT gold extraction was 53,3 % and the CIL gold extraction was 65,1 %, turning out to be the preg-robbing 11,8 %. When this composite was toasted, there were obtained gold extractions of 76,4 % for the BRT and 81,5 % for the CIL. This would indicate that roasting contributes mainly to liberate the gold of the pyrite but does not eliminate the preg-robbing . The curves gold extraction vs. time curves of the BRT, they confirmed the preg-robbing.

The results of the leaching with ammonium thiosulfate of showed that this reagent minimizes the preg-robbing but does not improve the dissolution of the gold of the pyrite.

Keywords: leaching, gold, refractory ores.

INTRODUCCIÓN

Se denomina minerales auríferos refractarios a aquellos en los que se obtienen bajas extracciones de oro en la cianuración. Una de las causas de refractariedad, es que el oro se encuentre ocluido en una matriz de sulfuros [1], la cual actúa como una barrera dificultando el contacto del metal con los reactivos lixiviantes (NaCN y O_2).

Otra causa de refractariedad es la presencia de materia carbonosa en el mineral, lo que produce “preg-robbing”. Este término se utilizó por primera vez para describir la baja extracción de oro durante cianuración, debido a la adsorción de este metal por algunos componentes de la mena desde la solución de lixiviación. Aunque varios minerales pueden actuar como adsorbentes, el término fue atribuido principalmente a la presencia de la materia carbonosa [2]. Los minerales que presentan ambas refractariedades, se denominan “doblemente refractarios”.

Diferentes alternativas de recuperación de oro se han desarrollado para el tratamiento de estos minerales refractarios [3]. Entre éstas podemos citar: flotación de la materia carbonosa seguida de la lixiviación de las colas; carbón en lixiviación (CIL); tostación, oxidación a presión o bio-oxidación seguida de lixiviación; pasivación de los minerales adsorbentes por agentes de supresores (blinking) como kerosene y la captura de oro disuelto durante la lixiviación; empleo de reactivos alternativos como el tiosulfato de amonio; etc. Generalmente no se emplea un método único, sino combinación de ellos para poder atacar ambas causas de refractariedad.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la lixiviación de oro de un mineral doblemente refractario del Yacimiento Gualcamayo, Provincia de San Juan.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización química - mineralógica de los compósitos

Se prepararon dos compósitos de muestras de minerales refractarios del Yacimiento Gualcamayo, Provincia de San Juan. Estos compósitos se denominaron A y B.

Cada compósito fue triturado pasante 100% -1650 μm , homogenizado y cuarteado. Las porciones se destinaron para: observaciones mineralógicas, análisis químico de la cabeza y para los test metalúrgicos.

Se realizaron análisis químicos para determinar el contenido de oro, carbón orgánico y azufre. Para la caracterización mineralógica, se confeccionaron briquetas y se realizaron observaciones con microscopio óptico y con microscopio electrónico de zonas particulares.

Tests metalúrgicos

Los compósitos A y B, fueron lixiviados por agitación en frascos (BRT) durante 48 horas, con una relación sólido:líquido de 1:3 y una granulometría del sólido 100 % pasante 147 μm (100# Ty). Se emplearon como agentes lixiviantes cianuro de sodio y tiosulfato de amonio. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos para determinar las curvas cinéticas de extracción de oro vs. tiempo. También se efectuaron ensayos de carbón en lixiviación (CIL) con soluciones de cianuro de sodio, adicionando carbón activado a razón de 25 g L^{-1} .

Estos mismos ensayos fueron realizados con los compósitos A y B, previamente tostados a 650°C.

En la Tabla 1, se muestran un resumen de los tests realizados.

Tabla 1. Resumen de los tests metalúrgicos realizados.

Test	Pre-tratamiento	Solución lixiviante
BRT	No	1 g L ⁻¹ NaCN (0,02 M); 5,5 mg L ⁻¹ O ₂
	No	0,50 M S ₂ O ₃ ²⁻ ; 1 M NH ₃ ; 0,10 M Cu
CIL	No	1 g L ⁻¹ NaCN (0,02 M); 5,5 mg L ⁻¹ O ₂ ; 25 g L ⁻¹ C activado
Tostación + BRT	Tostación a 650°C	1 g L ⁻¹ NaCN (0,02 M); 5,5 mg L ⁻¹ O ₂
	Tostación a 650°C	0,50 M S ₂ O ₃ ²⁻ ; 1 M NH ₃ ; 0,10 M Cu
Tostación + CIL	Tostación a 650°C	1 g L ⁻¹ NaCN (0,02 M); 5,5 mg L ⁻¹ O ₂ ; 25 g L ⁻¹ C activado

Las soluciones para cianuración se prepararon con NaCN e Ca(OH)₂. Las soluciones para lixiviación con tiosulfato se prepararon con Na₂S₂O₃*5H₂O/(NH₄)₂S₂O₃, NH₄OH y CuSO₄.5H₂O (grado analítico).

Análisis químicos

El oro en solución cianurada fue analizado por espectrofotometría de absorción atómica (equipo Perkin Elmer AA 100), en la solución de tiosulfato con ICP (equipo Perkin Elmer Optima 7300 DV) y en los sólidos por fusión (fire assay). El cianuro libre fue determinado por titulación con nitrato de plata y el tiosulfato con soluciones potenciales de iodo.

RESULTADOS

Caracterización químico – mineralógica

Ambos compósitos, estaban constituidos principalmente por calcita (CaCO₃), además de cuarzo (SiO₂), y pequeñas concentraciones de pirita (FeS₂) con oclusiones de oro (Au), óxidos de hierro (goethita, hematina) y feldespatos. La pirita para tamaños menores a 74 µm, tenía un porcentaje de liberación de 40%.

Las leyes de los compósitos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Leyes de los compósitos.

Compósito	Oro (g T ⁻¹)	Carbón Orgánico (%)	Azufre (%)
A	1,08	0,47	0,56
B	3,26	0,62	0,39

Lixiviación por agitación en frascos (BRT)

En las Figura 1 y 2, se muestran las curvas de extracción de oro vs. tiempo para los compósitos A y B, empleando cianuro de sodio y tiosulfato de amonio como agentes lixiviantes, respectivamente.

Carbón en lixiviación (CIL)

En la Figura 3, se presentan las extracciones de oro vs. tiempo para los compósitos A y B, respectivamente.

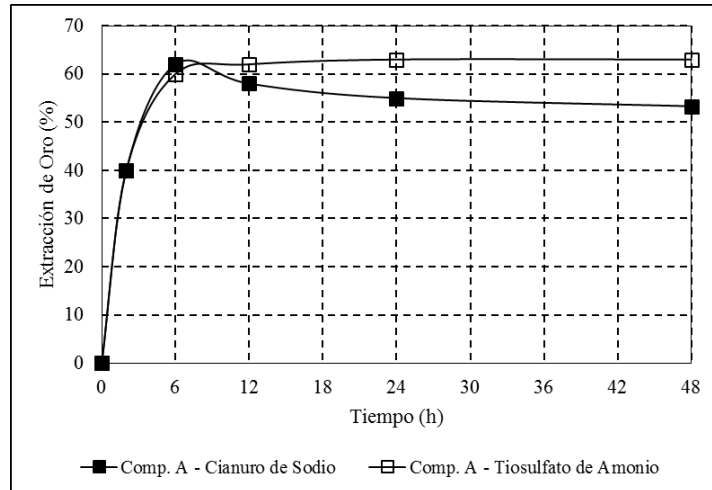


Figura 1. Curvas de extracción de oro vs. tiempo para BRT. Compósito A. Solución lixiviante: NaCN y $(NH_4)_2S_2O_3$.

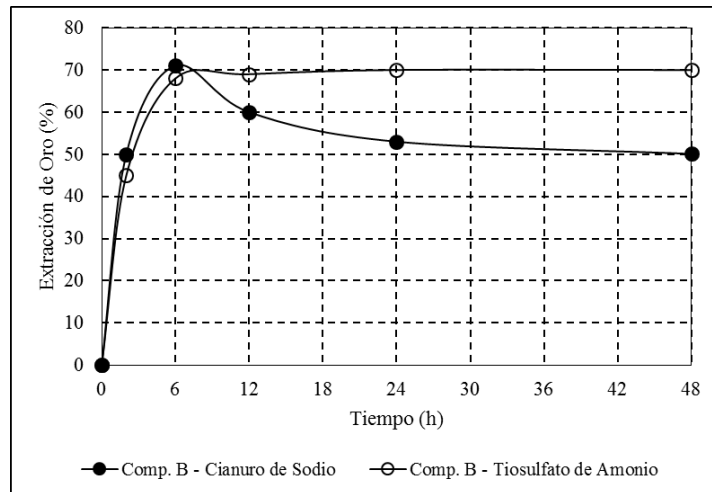


Figura 2. Curvas de extracción de oro vs. tiempo para BRT. Compósito B. Solución lixiviante: NaCN y $(NH_4)_2S_2O_3$.

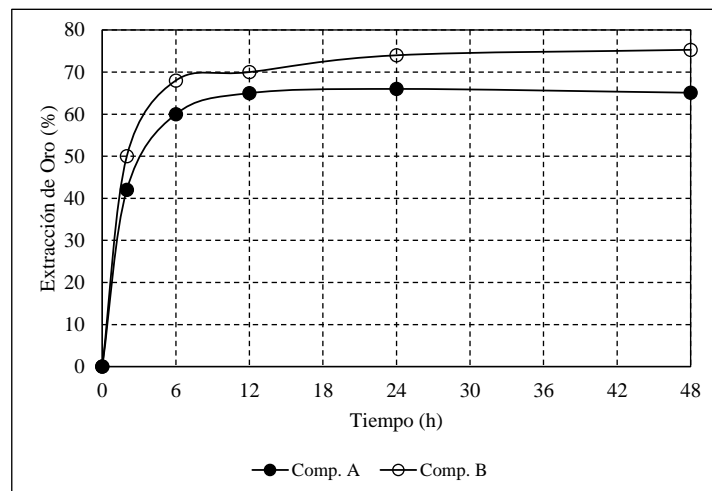


Figura 3. Curvas de extracción de oro vs. tiempo para CIL. Compósito A y B.

Tostación seguida de BRT y CIL

Las extracciones de oro para BRT y CIL, empleando los compósitos A y B pre-tratados por tostación, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Extracciones de oro para BRT y CIL para los compósitos A y B pre-tratados.

Test	Solución lixiviante	Extracciones de oro (%)	
		Compósito A	Compósito B
Tostación + BRT	NaCN	76,4	79,2
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	80,7	86,0
Tostación + CIL	NaCN	81,5	88,3

DISCUSIÓN

Las curvas de extracción de oro vs. tiempo para BRT (Figuras 1 y 2) muestran que el preg-robbing aparece solo cuando se emplea NaCN como lixivante. Obsérvese que tanto para el compósito A como para el B, se obtienen las máximas extracciones de oro a las 6 h, para luego descender hasta los valores finales de 53,3 % y 50,1%, respectivamente. Cuando se usó tiosulfato de amonio como lixivante, no se observó preg-robbing y las extracciones finales resultaron 63,1% y 69,9%, para los compósitos A y B, respectivamente. Esto es coincidente con lo hallado por otros autores, que encontraron que para concentraciones de tiosulfato de 0,50 M el preg-robbing se minimiza [4].

Las curvas de extracción de oro vs. tiempo para CIL (Figura 3) no muestran preg-robbing, tanto para el compósito A como para el B. Esto se debe a que el carbón activado adicionado adsorbe el oro lixiviado más rápidamente que el carbón orgánico del mineral, evitando así el preg-robbing [5].

El preg-robbing se puede cuantificar como la diferencia entre las extracciones obtenidas en CIL y BRT, donde se empleó NaCN como lixivante. Esto se presenta en la Tabla 4, donde se observa un marcado preg-robbing para el compósito B.

Tabla 4. Cálculo del preg-robbing. Compósitos A y B sin pre-tratar.

Compósito	Extracciones de oro (%)		Preg-robbing (%)
	CIL	BRT (con NaCN)	
A	65,1	53,3	11,8
B	75,3	50,1	25,2

La alternativa CIL resultó más efectiva que el empleo de tiosulfato de amonio para resolver el preg-robbing, ya que se obtuvieron extracciones finales de oro mayores para ambos compósitos (Figuras 1, 2 y 3). Sin embargo, la refractariedad causada por la ocurrencia del oro en la matriz pirítica no fue resuelta.

Las extracciones de oro obtenidas con las muestras pre-tratadas (Tabla 3) fueron superiores que las obtenidas con las muestras sin pre-tratar. Por ej. para el compósito B sin pre-tratar, las extracciones fueron 50,1%, 69,9% y 75,3% para BRT (NaCN), BRT ((NH₄)₂S₂O₃) y CIL, en tanto el pre-tratado resultaron 79,2%, 86,0% y 88,3% para las mismas alternativas, respectivamente. La tostación transformó la matriz pirítica (sulfuro) que ocluye al oro, en otra matriz (óxido) accesible a los reactivos lixiviantes.

El cálculo del preg-robbing para los compósitos tostados se muestra en la Tabla 5. Comparando el preg-robbing de los compósitos pre-tratados y sin pre-tratar (Tablas 4 y 5), se

observa que la tostación redujo el preg-robbing pero no lo eliminó. Esto puede atribuirse a que en las condiciones de tostación de los sulfuros, la velocidad de oxidación de los materiales carbonáceos suele ser lenta y por lo tanto se obtienen oxidaciones incompletas [6].

Tabla 5. Cálculo del preg-robbing. Compósitos A y B pre-tratados.

Compósito	Extracciones de oro (%)		Preg-robbing (%)
	CIL	BRT (con NaCN)	
A	81,5	76,4	5,1
B	88,3	79,2	9,1

CONCLUSIONES

La cianuración de compósitos doblemente refractarios resultó en bajas extracciones de oro, de aproximadamente 50%. Cuando estas muestras fueron lixiviadas con tiosulfato de amonio, las extracciones aumentaron debido a que no se observó el preg-robbing. Sin embargo, las mejores extracciones de oro se obtuvieron con CIL.

La cianuración de los compósitos pre-tratados por tostación permitió obtener extracciones de oro de aproximadamente 78%. Cuando estas muestras fueron procesadas por CIL, se obtuvieron extracciones de oro mayores evidenciando que la tostación resuelve el problema de la refractariedad del oro ocluido en piritita, pero no elimina el preg-robbing. Sin embargo, la tostación redujo el preg-robbing de 11,8% a 5,1% para el compósito A, y de 25,2% a 9,1% para el compósito B.

De las alternativas estudiadas, la más conveniente para el tratamiento de este tipo de minerales fue la tostación seguida de CIL.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICITCA (UNSJ) por el financiamiento parcial de este trabajo.

REFERENCIAS

1. D.M. Hausen, W.C. Park. "Observations on the association of gold mineralization with organic matter in Carlin-type ores". W.E. Dean (Ed.), *Organics and Ore Deposits*. Denver Region Exploration Geologists Society, Wheat Ridge, CO, 119–136. 1985.
2. J.F. Stenebraten, W.P. Johnson, D.R. Brosnahan. "Characterization of Goldstrike ore carbonaceous material part 1". *Minerals and Metallurgical Processing*, 16 (3), 37-43. 1999.
3. W.J. Guay, M.A. Gross. "The treatment of refractory gold ores containing carbonaceous material and sulfides". *Proceedings of AIME Annual Meeting*, Chicago, IL, USA. (February) 1981.
4. D. Feng, J.S.J. van Deventer. "Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores". *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 11, pp. 1387-1402, 2001.
5. K.L. Rees, J.S.J. van Deventer. "Preg-robbing phenomena in the cyanidation of sulphide gold ores". *Hydrometallurgy*, 58, 61–80. 2000.
6. F.J. Arriagada, K. Osseo-Asare. "Gold Extraction from Refractory Ores: Roasting Behavior of Pyrite and Arsenopyrite". *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, Kudryk, V. (Ed.). AIME, 367 - 385. 1984.

EFFECTO DEL ION CLORURO SOBRE LA EXTRACCION DE COBRE CON SOLVENTES

EFFECT OF CHLORINE ION ON COPPER SOLVENT EXTRACTION

Patricio Navarro, Cristian Vargas, Daniel Espinoza, Mohamed Duk.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Avda. Libertador Bernardo O´ Higgins, Santiago, Chile.
patricio.navarro@usach.cl.

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo estudiar a nivel de laboratorio, mediante experimentos realizados en batch, el efecto de la presencia del ion cloruro en las soluciones acuosas de lixiviación que se someten al proceso de extracción de cobre con solventes. Los extractantes utilizados fueron LIX 860-IC y LIX 84-IC, correspondientes a una aldoxima y una cetoxima respectivamente.

Se trabajó con soluciones acuosas con concentraciones de 4 g/L de cobre, 2,6 g/L de hierro y 30 g/L de ion cloruro. La fase orgánica estuvo constituida por los extractantes disueltos al 10% en volumen en el diluyente Shellsol 2046AR. Se determinaron cinéticas de extracción, carga máxima e isothermas de pH.

Se encontró que la presencia de iones cloruro, produce los siguientes efectos: reduce la velocidad de la extracción de cobre con ambos extractantes; la carga máxima de cobre en ambos extractantes no fue modificada, y las isothermas de pH fueron desplazadas levemente a zonas más básicas.

Palabras Clave: ion cloruro, extracción con solvente, isothermas, carga máxima, cinética.

ABSTRACT

This work aims to study in the laboratory, by batch experiments, the effect of the presence of chloride ion in aqueous leach solutions undergoing the copper solvent extraction process. The extractants used were LIX 860-IC and LIX 84-IC, corresponding to an aldoxime and ketoxime respectively.

Aqueous solutions with concentrations of 4 g/L of copper, 2.6 g/L of iron and 30 g/L of chloride ion, were utilized. The organic phase consisted of the extractants dissolved to 10% by volume in the diluent Shellsol 2046AR. The extraction kinetics, maximum load and pH isotherms were determined.

The presence of chloride ions produces the following effects: reduces the copper extraction rate with both extractants; the maximum load of copper on both extractants was not modified, and pH isotherms were displaced slightly to more basic areas.

Keywords: chloride ion, solvent extraction, isotherms, maximum load, kinetic.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayoría de las faenas mineras cupríferas chilenas, se concentran en las regiones de Antofagasta y Atacama, donde predomina el desierto más árido del mundo, con condiciones climáticas extremas y escasez de los recursos hídricos, los cuales son esenciales para el procesamiento del cobre, es por esto que muchas faenas han impulsado el uso de agua de mar en sus procesos. La utilización de agua de mar en la lixiviación, ha conllevado a un

mejoramiento en la recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados, tales como calcopirita, calcosina, covelina y bornita, debido a la presencia de cloro[1, 3]. Sin embargo el cloruro que es una ventaja en esta etapa, en la de electro-obtención constituye una impureza, que genera graves problemas operacionales.

El resultado de la lixiviación (PLS), es sometido a un proceso de extracción con solventes, para lograr la separación del cobre de las impurezas que le acompañan. La presencia de cloruros en las soluciones de lixiviación genera una condición diferente, tales como presencia de ion cloruro y complejos cobre-cloro y hierro-cloro, los cuales podrían provocar cambios en el proceso de extracción con solventes de cobre[2, 3].

El objetivo de este trabajo, fue estudiar a nivel de laboratorio, a través de experimentos realizados en batch, el efecto de la presencia de iones cloruro en las soluciones acuosas de lixiviación que son luego sometidas a un proceso de extracción de cobre con solventes, utilizando los extractantes LIX 860N-IC y LIX 84-IC, ambos disueltos en el diluyente Shellsol 2046 AR.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Los reactivos y soluciones ocupados para la realización de los ensayos experimentales, fueron principalmente los que componen las soluciones orgánicas y acuosas. Los extractantes utilizados fueron LIX 860N-IC y LIX 84-IC, correspondientes a una aldoxima y una cetoxima, respectivamente. El diluyente utilizado fue Shellsol 2046 AR, un tipo de keroseno con una mezcla de parafinas, naftalenos y aromáticos. Los reactivos del sistema acuoso corresponden a: sulfato cúprico pentahidratado, cloruro de sodio, sulfato férrico, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio.

Equipos e instrumentos

Los equipos e instrumentos utilizados en las pruebas corresponden a: agitador mecánico para la mezcla de fases dentro del reactor de 200ml de capacidad, embudo de separación de 100ml de capacidad efectiva, pH-metro con electrodo de referencia Ag/AgCl, balanza de precisión con un error de +/- 0.01 (gr), probetas, pipetas, matraces aforados y vasos precipitados.

Técnicas analíticas

Los análisis tanto de cobre, como para el hierro en solución se realizaron en el laboratorio de análisis químico del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile, mediante el método espectroscópico de absorción atómica.

Pruebas realizadas

Para las soluciones acuosas, se utilizaron concentraciones de cobre de 4 g/L, 2,6 g/L de hierro y 30 g/L de ion cloruro. La fase orgánica estuvo constituida por los extractantes disueltos al 10% en volumen en el diluyente Shellsol 2046AR. Las pruebas realizadas fueron: cinéticas de extracción, determinación de carga máxima e isothermas de pH, cada una de ellas fueron ejecutadas con ambos extractantes a 25°C.

Cinéticas de extracción

En una primera etapa, se realizaron estos experimentos, con el fin tener una referencia de cuánto tiempo es necesario para permitir un buen contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica y así asegurar la transferencia de cobre, hasta alcanzar el equilibrio; y a la vez poder dilucidar el efecto del ion cloruro en el intercambio de iones Cu^{2+} con H^+ .

Determinación de carga máxima

Estos ensayos tuvieron como objetivo determinar la carga total de cobre que se puede obtener en el extractante, medido en g/L, utilizando una concentración del 10% v/v de extractante en la fase orgánica.

Isotermas de pH

Estos experimentos se llevaron a cabo con la finalidad de determinar la cantidad de cobre extraído en función del pH de equilibrio. Además, con los resultados obtenidos es posible determinar la estequiometría de la reacción de extracción.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Cinética de extracción

Se determinó el tiempo al cual se alcanza el equilibrio en la reacción de extracción. Los resultados se muestran en la Figura 1.

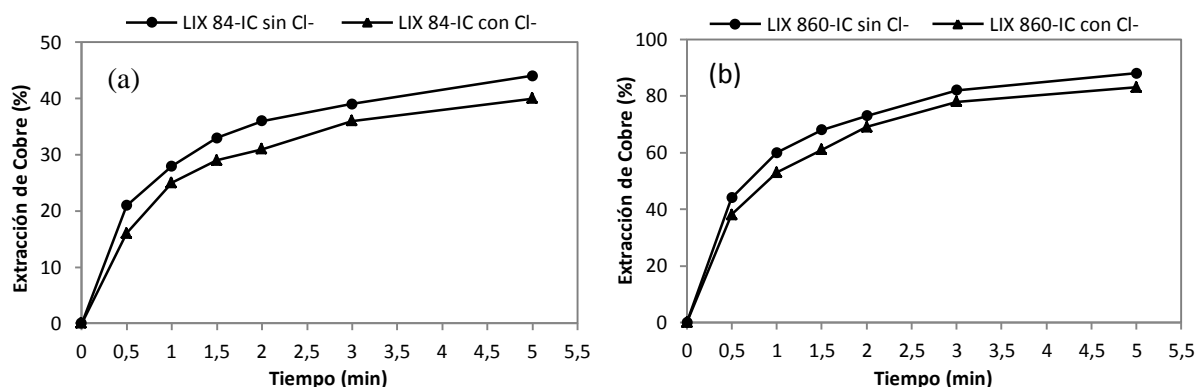


Figura 1. Efecto del ion cloruro en la cinética de extracción del cobre: (a) extractante LIX 84-IC; (b) LIX 860N-IC.

En la figura 1 se observa que a los 5 minutos de contacto y en ausencia de ion cloruro, se obtuvo una extracción del 88,24%, con el reactivo LIX 860N-IC y solo del 43,33% con LIX 84-IC. El primer reactivo corresponde a una aldoxima, la cual se caracteriza por tener un gran poder de extracción, mientras que la cetoxima tiene un moderado poder de captación, como resultado de la estructura química que posee cada uno de ellos.

En ambos casos, la presencia de cloruro produjo una disminución en la cantidad de cobre extraído, situación que puede ser atribuida a la formación de complejos de Cu-Cl (CuCl_2 , CuCl^+ , CuCl_3^-) [3], los cuales no serían extraídos por ninguno de los dos extractantes, y a la vez producir una baja en la concentración del catión Cu^{2+} en la solución acuosa [4, 5].

Carga máxima

En la Figura 2, se muestran las concentraciones de ion cúprico contenidas en la fase orgánica y los porcentajes de extracción, para el LIX 84-IC, en ausencia de cloruros (Figura 2 (a)) y en presencia de ellos (Figura 2 (b)). En ambos casos, en los primeros contactos se alcanza una mayor carga, siendo esta superior cuando no hay iones cloruros presentes. Finalmente al llegar a las cercanías de la carga máxima, la concentración es semejante, tanto en presencia como en ausencia de iones cloruro.

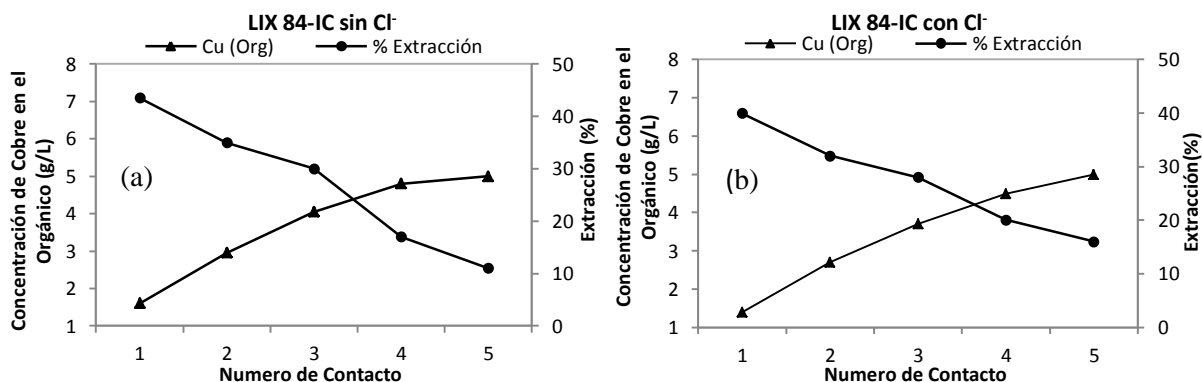


Figura 2. Carga de ion cúprico en el orgánico para el extractante LIX 84-IC sin cloruro en PLS (a) e Influencia del cloruro en la carga máxima para el extractante LIX 84-IC (b).

Un análisis similar al presentado en la Figura 2, se muestra la Figura 3. Las Figuras 3 (a) y (b) muestran la concentración de ion cúprico contenida en la fase orgánica y el porcentaje de extracción para el LIX860N-IC sin y con la presencia de cloro respectivamente, ya que no se encontró presencia de cloro en ninguno de los orgánicos cargados.

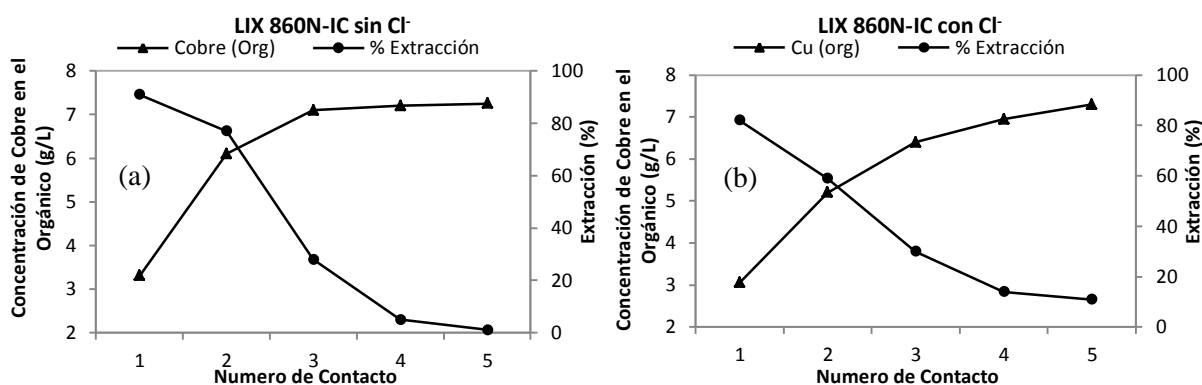


Figura 3. Carga de ion cúprico en el orgánico para el extractante LIX 860N-IC sin cloruro en PLS (a) e Influencia del cloruro en la carga máxima para el extractante LIX 860N-IC (b).

En la Tabla 1, se muestran los valores de carga máxima de cobre alcanzados con ambos reactivos, en presencia de iones cloruro y en ausencia de ellos. Se observa que el cloruro no influye sobre la concentración de cobre en el orgánico [4,5].

Tabla 1. Valores obtenidos de carga máxima de cobre (g/L) y una concentración del extractante del 10 % (v/v).

	Sin presencia de cloruros	Con presencia de cloruros
LIX860N-IC	0,725	0,73
LIX 84-IC	0,5	0,505

Isotermas de pH

En la Figura 4, se presentan, las curvas de extracción en función del pH de equilibrio de la reacción, con y sin la adición de cloruro en el PLS. La Figura 4 (a) corresponde al extractante LIX 84-IC, y la Figura 4 (b) al LIX 860N-IC.

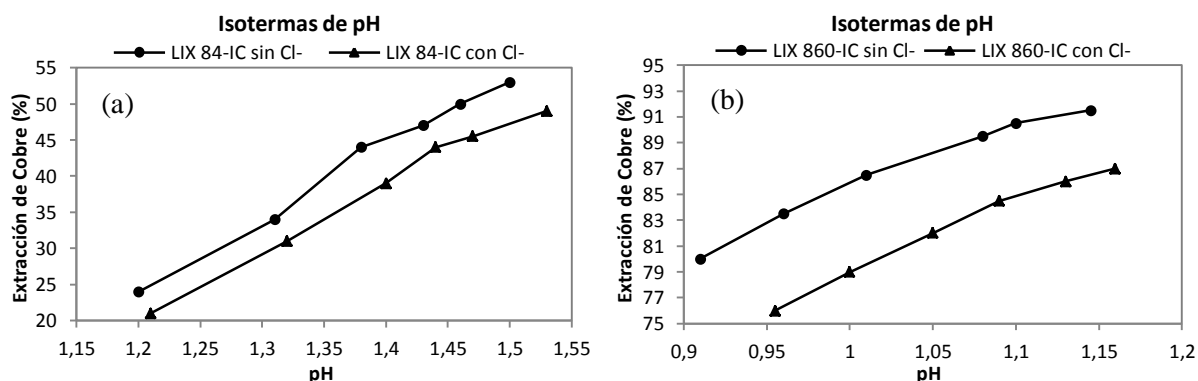


Figura 4. Influencia del cloruro en las isotermas de pH para el extractante LIX 84-IC (a) e influencia del cloruro en las isotermas de pH para el extractante LIX 860N-IC (b).

El análisis de los resultados presentados en los gráficos anteriores permitió determinar los valores de la constante de extracción para los dos extractantes investigados, en ausencia y presencia de cloruros. En la Tabla 2 se muestran los valores de las constantes de extracción calculados.

Tabla 2. Valores de K_{ext} para los dos sistemas estudiados

K_{ext}	LIX 84-IC	LIX 860N-IC
Sin cloruro	6,92	585,19
Con cloruro	4,98	448,93

En ambos casos se encontró una constante de extracción mayor sin la presencia de iones cloruro, los cuales afectan la capacidad de extracción de ambos reactivos, por existir una menor cantidad del ion Cu^{2+} libre, presente en la solución acuosa[5].

CONCLUSIONES

La presencia de cloruro en la solución PLS, afectó la extracción de cobre, tendencia que no depende del pH inicial. Este comportamiento probablemente se deba a la formación de complejos de cloro-cobre, hecho que conduce a la disminución de la concentración de ion cúprico libre en solución. Esta situación implica que sea menor la concentración de la especie de cobre que es captada por los reactivos extractantes. La presencia de iones cloruro, afectó en mayor medida al LIX 860N-IC (aldoxima), lo cual puede ser atribuido a su mayor capacidad de extracción.

Las pruebas de carga máxima, mostraron que no hubo una alteración en este punto con la presencia de cloruro en la solución. Con el reactivo LIX 860N-IC, se alcanzó una mayor carga de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección de investigaciones científicas y tecnológicas de la Universidad de Santiago de Chile (DICYT) por el patrocinio otorgado a través del proyecto N° 051414ND.

REFERENCIAS

1. Aroca, F., Backit, A. & Jacob, J. (2012). "CuproChlor[®], a hydrometallurgical technology for mineral sulphides leaching", Hydroprocess2012, Santiago-Chile.
2. Wang, M., Zhang Yu, Muhammed, M. (1997) "Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions III. The system Cu(I,II)-Cl⁻ - e at 298,15 K", Hydrometallurgy, Volumen 45, pp 53-72.
3. Domic, E. (2001). Hidrometalurgia fundamentos, procesos y aplicaciones. 1ra. Edición. Instituto de Ingenieros de Minas de Chile.
4. Gordon M. (2006). Solvent extraction, principles and applications to process metallurgy. Revised edition 2006, volume 1.
5. Duk. M., (2015). Estudio del efecto del cloruro y sus complejos en la extracción por solvente de cobre. Tesis. Universidad de Santiago de Chile.

OBTENCIÓN DE URANIO A PARTIR DE LICORES LIXIVIADOS, PRODUCIDOS POR EL MÉTODO ALCALINO

OBTAINING URANIUM FROM LIQUORS LEACHATE PRODUCED BY THE ALKALINE METHOD

Ivana Orozco¹, Marina Romero¹, Rodolfo Lara¹, Eugenia Caroprece¹

¹UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan - Argentina
iorozco@unsj.edu.ar

RESUMEN

De acuerdo con las necesidades de recursos energéticos en los últimos años y a las restricciones en las importaciones de uranio; surge la necesidad de llevar a cabo procesos de beneficios de minerales de uranio existentes en la Argentina. Según distintas bibliografías consultadas estos minerales, afectan directamente el proceso hidrometalúrgico de lixiviación ácida para la extracción de uranio. Es por ello que el uso de la lixiviación alcalina resulta ser un proceso muy prometeros para lograr la extracción de uranio de sus minas. Esta técnica, es más selectiva y limpia, desde el punto de vista ambiental, frente a la lixiviación ácida.

Una vez realizada la lixiviación alcalina del mineral de uranio mediante el uso de agente lixivante como es el Na_2CO_3 en presencia de agente oxidantes, se logra llegar al estado hexavalente del uranio como es el U_3O_8 .

En este trabajo se estudia un mineral de uranio, con abundante presencia de materia orgánica, sulfuros y carbonatos que actúan como cemento o sellando diaclasas. Entonces se plantea el diseño experimental a nivel de laboratorio del beneficio de uranio. Donde lo que se busca es la recuperación de uranio con el uso de un agentes oxidante fuerte, como lo es el peróxido de hidrogeno, obteniendo la precipitación como $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Las variables de trabajo son condiciones de pH débilmente acidas, para valores comprendidos de 2,5; 4 y 5. Tiempos de reacción con exposición del mineral de 1, 2, 3 y 4 hs. Las temperaturas de trabajo son 25 °C, 60 °C y 70 °C. Lo más importante la determinación de la concentración optima del consumo para los agentes oxidantes H_2O_2 para la mayor recuperación de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se utilizó 0,9 g de H_2O_2 (30% (p/p), densidad 1,45 g/cm³).

Palabras Clave: uranio, precipitación, lixiviación.

ABSTRACT

In accordance with the requirements of Energy Resources in recent years and to restrictions on imports of uranium; arises the need of carrying out processes existing benefits of uranium ores in Argentina. According to various bibliographies consulted these minerals, directly affect the hydrometallurgical acid leaching process for the extraction of uranium. That is why the use of alkaline leaching proves to be a promise you process to achieve the extraction of uranium from its mines. This technique is more selective and clean, from the environmental point of view, compared to acid leaching.

Once the alkaline leaching of uranium using the Na_2CO_3 in the presence of oxidizing agent as the leaching agent, the hexavalent state gets wounded, as is the U_3O_8 .

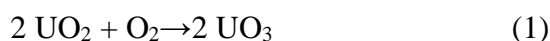
In this work a uranium ore is studied, with abundant organic matter, sulphides and carbonates which act as cement or sealing joints. Then arises the experimental design laboratory level profit uranium.

Where what is sought is the recovery of uranium using a strong oxidizing agents, as is hydrogen peroxide , obtaining precipitation as $UO_2 \cdot 2H_2O$. Working variables are weakly acidic pH conditions, for values of 2.5; 4 and 5. Response time exposure ore 1, 2, 3 and 4 hours. The operating temperatures are 25°C, 60°C and 70°C. The most important determining the optimal concentration for consumption H_2O_2 oxidizing agents for greater recovery $UO_2 \cdot 2H_2O$ 0.9 g of H_2O_2 (30 % (w/w), density 1.45 g / cm³) was used .

Keywords: uranium, precipitation, leaching.

INTRODUCCIÓN

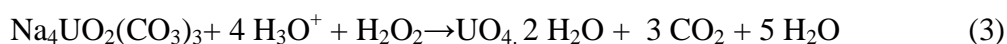
Actualmente la lixiviación alcalina está adquiriendo un mayor desarrollo, debido a su comportamiento poco corrosivo y no contaminante ha logrado ser adoptado para la realización de lixiviaciones in situ. Según bibliografía citada [1] entabló las reacciones preponderantes que ocurren durante la lixiviación de uranio utilizando reactivos alcalinos, son las expresadas como:



Esta expresión es considerada conceptual, debido a que el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio se disocian en solución para formar cationes sódicos, y aniones de carbonato y bicarbonato. Sumado a esto, la presencia de especies de trióxido de uranio no es consistente con las teorías del modelo electroquímico (por ejemplo la reacción 2 no considera el ion sódico que se forma en solución).

Para condiciones de pH alcalino el uranio se encuentra estable en solución según se muestra en las reacciones químicas 1 y 2, motivo por el cual según la bibliografía consultada, para obtener la precipitación del peróxido de uranio mediante el uso de H_2O_2 en exceso, es aconsejable trabajar en pH débilmente ácidos, comprendidos en intervalo de pH de reacción de 2,5 a 4,0 [1] o de 3,4-5,0 [2, 3].

La precipitación del uranio es representada por la ecuación química 3. La reacción química 3 se logra cuando se obtienen las condiciones de pH débilmente acida, mediante la adición de HNO_3 . La concentración de ácido a agregar se establece según lo indica la estequiometria de la reacción. Una segunda condición es la concentración en exceso de H_2O_2 , se determina con el análisis estequiométrico de la siguiente reacción [4].



Es importante considerar la influencia del pH para obtener la mejor recuperación de $UO_4 \cdot 2 H_2O$. Sin embargo el parámetro más destacable e importante además del pH es la concentración de H_2O_2 .

El proceso de precipitación es bastante complejo y queda mucho por entender de él. Esencialmente consiste en convertir el catión básico UO_2^{2+} en un precipitado insoluble que puede contener una mezcla de compuestos: óxidos hidratados de uranio, sulfatos básicos y uranatos.

Los licores alcalinos típicamente contienen carbonatos de uranilo. Antes de la precipitación de los iones uranilo, los iones carbonato deben ser destruidos. Un ácido (usualmente HCl o HNO₃) se agrega a la solución concentrada de carbonatos para destruir el carbonato para producir dióxido de carbono; el dióxido de carbono se ventea. Una vez que los carbonatos han sido destruidos, la solución acidificada se neutraliza con un álcali o se trata con peróxido de hidrógeno para precipitar los compuestos uraníferos, según se muestra en la ecuación 3.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

Previo al proceso de precipitación la muestra se trató mediante lixiviación alcalina. Se utilizaron los siguientes reactivos lixiviantes Na₂CO₃ y NaHCO₃. La relación entre ambos reactivos fue de 100 kg Na₂CO₃/t de mineral y 50 kg NaHCO₃/t de mineral.

Los licores de uranio obtenidos de la lixiviación alcalina continúan el proceso metalúrgico mediante la precipitación en Bach con agitación y variación de temperatura para diferentes tiempos de contacto. Las variables operacionales consideradas fueron concentración del agente precipitante (H₂O₂), pH, tiempos y temperaturas.

Para la etapa de precipitación se utilizó reactivos como H₂O₂, para distintas condiciones de pH. Los rangos de pH se encuentran comprendidos entre 2,5; 4 y 5. Los tiempos de reacción con exposición del mineral de 1, 2, 3 y 4 hs. Las temperaturas de trabajo son 25°C, 60 °C y 70 °C. La concentración de H₂O₂ fueron de 0,3 hasta 0,9 g de H₂O₂ (30% (p/p), densidad 1,45 g/cm³).

Inicialmente se acidifica con HNO₃ a temperatura ambiente y posterior a ello se agrega el reactivo oxidante en exceso H₂O₂. Una vez condicionada la muestra se comienza a realizar el calentamiento para las temperaturas citadas. La regulación del pH se realiza con NaOH o KOH.

La muestra sólida de cabeza fue caracterizada mineralógica y químicamente.

La muestra cabeza antes de ser sometidas al proceso de lixiviación y posterior precipitación de uranio fue secada y molida a malla - 200# para su posterior análisis en el laboratorio químico. La metodología aplicada en la cuantificación química de U, Fe, Al, Na, K, Mo, V, Mn, Ca y Mg, consistió en una disgregación total de la muestra a analizar, realizando un ataque multiácido (HF, HCl; HNO₃; HClO₄) y la cuantificación de analitos se llevó a cabo por ICP – OES, en un equipo Perkin Elmen 7300 DV.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos usando un difractómetro Rigaku Geigerflex operado a 30 kV y 25 mA, empleando una radiación Cu K_α (λ = 1,5405 nm), usando NaCl y cuarzo como estándares de calibración externos, con una velocidad de 2⁰ min⁻¹ en el rango 2θ comprendido entre 5-800.

La microcopia se muestra en la Figura 1, pueden observarse las imágenes capturadas mediante la observación con Lupa binocular de 10x de las 3 clases determinadas. Con microscopio electrónico de barrido ESEM (FEI Quanta 200).

Los licores resultantes de la precipitación del uranio fueron cuantificados para los analitos de U, Fe, Al, Na, K, Mo, V, Mn, Ca y Mg por medio de la técnica de ICP – OES, en un equipo Perkin Elmen 7300 DV.

RESULTADOS

Análisis Mineralógicos:

Los resultados del análisis mineralógico se presentan en las Figura 1 y 2, que en general las muestras están compuestas mayormente por pechblenda (variedad impura de uraninita) y otros sulfuros asociados a la mineralización, como pirita. La pechblenda aparece generalmente en forma masiva, diseminada en granos en la matriz de la arenisca o como relleno en microfracturas de pirita o material carbonáceo. Exhibe texturas coliformes en

bandas concéntricas asociadas a un fracturamiento radial. La pirita es el sulfuro predominante en la arenisca, con cristales dispersos en la matriz de formas subhedrales-anhedrales y también como agregados framboidales.

Figura 1: Fotografía A: Imagen correspondiente a la clase [+30-100] donde pueden reconocerse: fragmentos de cuarzo (Qz), feldespato potásico (FK) con una cubierta de carbonatos. Fotografía B: Imagen de la clase [+30-100] de un mineral de yeso (CaSO₄) con textura fibrosa. Fotografía C: Imagen de la misma clase anterior, correspondiente a un fragmento de carbón mineral, cuarzo (Qz) y Feldespato potásico (FK). Fotografía D: Imagen correspondiente a la clase [+100-400], donde se visualiza el contacto de reacción entre HCl puro y parte de la muestra sin atacar. Fotografía E: Vista de los fragmentos minerales correspondiente a la clase [+400-400], todos ellos envueltos de una cubierta de carbonatos. Fotografía F: Corresponde a la clase -400 con un tamaño partícula de 38 µm, de igual manera cubierto de material carbonatico.

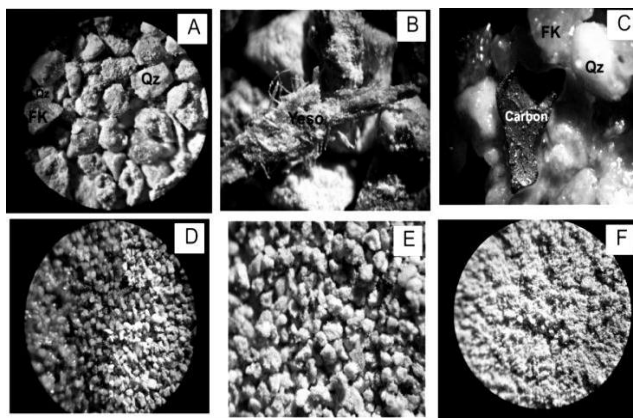


Figura 1: Microscopia con lupa.

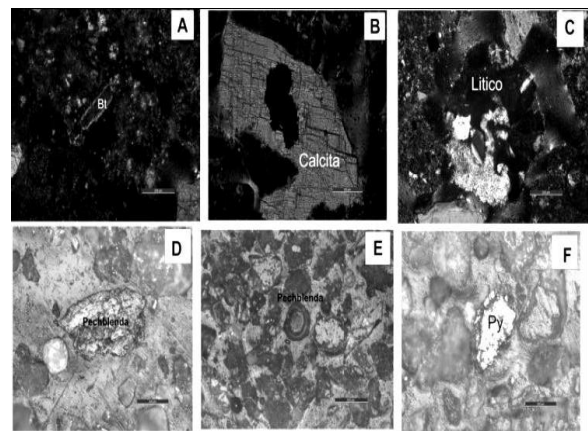


Figura 2: Microscopia electrónica

Para el análisis con difracción de rayos x según se observa en la Figura 3, la muestra original donde se identifica óxidos de uranio, cuarzo, calcita y sulfatos no se observan por estar presentes en concentraciones menores al 5%.

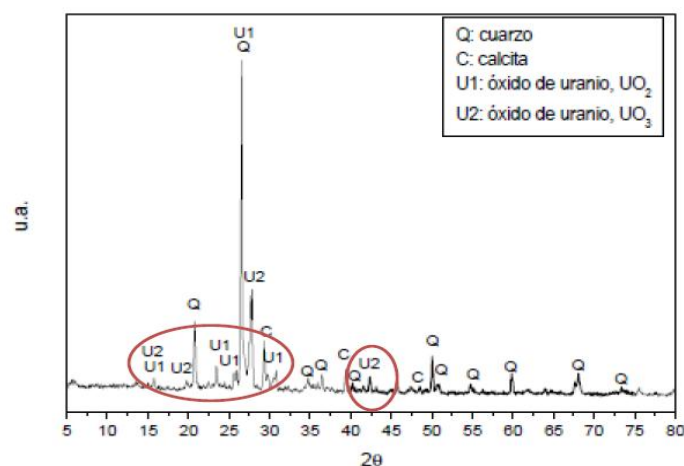


Figura 3. Difracción de Rayos X.

Análisis Químico

La composición química de las muestra de cabeza se pueden observar en la Tabla 1. La muestra original a lixiviar y posterior precipitación de uranio presenta las siguientes

características químicas, expresadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Análisis químico de muestra de cabeza

U ₃ O ₈	Fe	Na	K	Mo	Al	V	Mn	Ca	Mg	P.a. 105 °C	Sol. Sol.
µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	%	%
407.25	100040	149	290	37	543	95,9	302	28020	5884	1,9	12,1

-Muestra cabeza: muestra virgen, sin lixiviar.

-P.a.: Perdidas de agua.

-Sol. Sol: Sólidos solubles.

Análisis de las variables operativas

Se estudia el comportamiento del uranio frente a distintas condiciones operacionales en temperatura y tiempos para la etapa de precipitación. Para ello, se utilizó reactivos como H₂O₂ en exceso 0,3 a 0,9 g. Los rangos de pH se encuentran comprendidos entre 2,5; 4 y 5. Los tiempos de reacción con exposición del mineral fueron de 1, 2, 3 y 4 hs. Las temperaturas de trabajo son 25 °C, 60 °C y 80 °C. Se busca encontrar la óptima concentración en exceso de H₂O₂ para la cual se obtiene la mayor recuperación de Uranio, con la estructura química de UO₄.2 H₂O.

En las Figuras 4, 5 y 6 se muestran los ensayos de precipitación para cada una de las condiciones mencionadas.

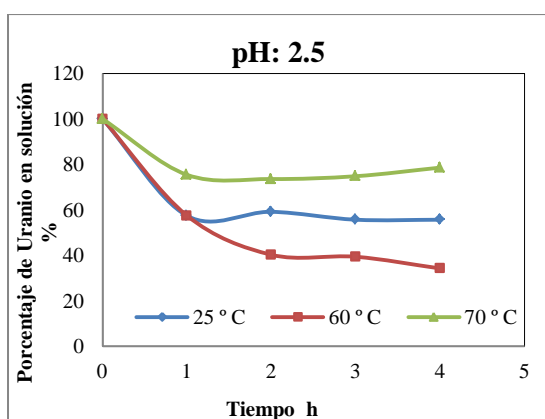


Figura 4. Ensayos de precipitación para pH: 2,5 para 25 °C - 60 °C y 70 °C.

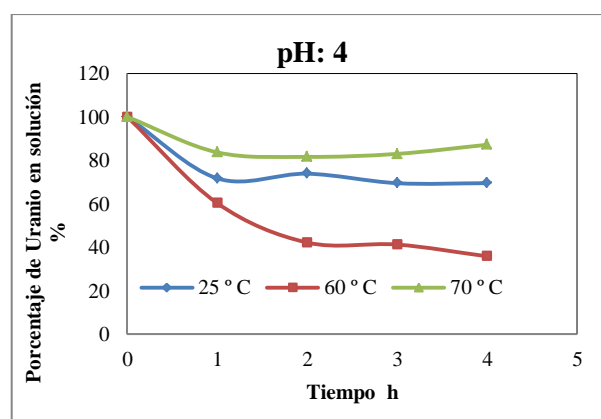


Figura 5. Ensayos de precipitación para pH: 4 para 25 °C - 60 °C y 70 °C.

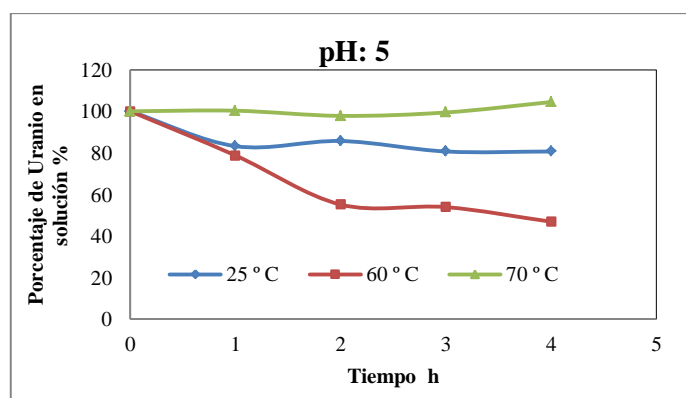


Figura 6. Ensayos de precipitación para pH: 5 para 25 °C - 60 °C y 70 °C.

DISCUSIONES

Específicamente analizando los gráficos, se puede decir que para la condición de pH: 2,5 a las temperaturas de 25 °C, 60 °C y 70 °C la curva que mejor respuesta ha tenido es la obtenida a 60 °C y para el tiempo de 3 a 4 hrs se alcanza la estabilidad en la curva, motivo por el cual la precipitación del uranio ya no continua. En cambio para las temperaturas de 25°C y 70 °C el comportamiento es similar a la de 60 °C, el inconveniente encontrado es que la precipitación del uranio es menor para 70 °C que para 25 °C.

De las tres condiciones de pH se obtuvo que el pH de precipitación óptimo se da para el valor de 2,5, siendo coincidente con la Bibliografía citada [1-2]. Sin embargo para pH superiores la respuesta también es buena solo que los valores alcanzados en precipitación de uranio como $UO_4 \cdot 2 H_2O$ no son los esperados.

Es importante destacar que para las temperaturas de 60 °C y 70 °C es muy importante el agregado en exceso de H_2O_2 dado que durante el calentamiento se produce evaporaciones del reactivo.

Planteando los cálculos estequiométricos se obtuvo que la concentración óptima del reactivo oxidante H_2O_2 supera el 30 % en exceso a la estequiometría es decir para 0,9 g, para las tres condiciones diferente de pH y temperatura.

La acidificación se obtuvo con el agregado de HNO_3 el consumo del mismo se obtuvo teniendo en cuenta los cálculos estequiométricos con respecto al carbonato presente.

CONCLUSIONES

En este trabajo se concluye que los rendimientos obtenidos con este método son francamente satisfactorios para las condiciones operacionales de trabajo iguales a pH: 2,5; temperatura de 60 °C y tiempos de reacción superiores a 3 h hasta 4 h. Estas condiciones se obtuvieron analizando los valores obtenidos durante la precipitación de soluciones para la estructura química del uranio de $UO_2 \cdot 2H_2O$, planteada en la ecuación 3.

Lo más importante es obtener una buena precipitación del uranio con la determinación de la concentración óptima del consumo del agente oxidante H_2O_2 para el cual se logra la mayor recuperación de $UO_2 \cdot 2H_2O$. La óptima concentración de trabajo para el H_2O_2 se obtuvo como el 30 % en exceso con respecto al valor estequiométrico calculado.

REFERENCIAS

1. W. M. Miller, J. Newell Stannard. "Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanisms". Ann Arbor Science Publishers, P.O. Box 1425, Ann Arbor, Michigan 48106. 1976.
2. A.L. Smirnov, S.Yu. Skripchenko, V.N. Rychkova , A.M. Pastukhov , M.G. Shtutsa.. "Uranium stripping from tri-n-butyl phosphate by hydrogen peroxide solutions". Revista Hydrometallurgy. Vol 137, 18-22. 2013.
3. C.A. Morais, L.A. Gomiero, W. ScassiottiFilho , H. Rangel. "Uranium stripping from tertiary amine by sulfuric acid solution and its precipitation as uranium peroxide". Revista Minerals Engineering Vol 18 ISSN 13311333. 2005.
4. R. Fernandez, T. Batuecas Rodriguez , J. Vera Palomino. "Ataque alcalino y beneficio de minerales del grupo de la uranita". Comisión general de energía atómica (CENEA). 1956.

PROCESOS ALTERNATIVOS AL CIANURO PARA LA DISOLUCIÓN DE ORO

ALTERNATIVES PROCESS TO CYANIDE FOR GOLD DISSOLUTION

Perea, C.¹, Restrepo Baena O.J.¹

¹Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, Cl. 59a #63-20, 11001, Colombia.
cgpereas@unal.edu.co

RESUMEN

El cianuro de sodio ha sido el reactivo elegido para la lixiviación de oro por más de 100 años debido a sus altas recuperaciones de oro y costos relativamente bajos. Los daños ambientales derivados del mal uso de éste, han incentivado la búsqueda de alternativas que permitan recuperar el oro de forma eficiente y amigable con el medio ambiente. Este artículo se pretende estudiar los balances de masa, gradiente de concentración, constantes de solubilidad, reacciones químicas y cinética de la reacción para cada uno de los métodos.

Estos métodos se han desarrollado con buenos resultados a escalada de laboratorio, pero en la actualidad muy poco se ha sido implementado a escala industrial debido a la gran inversión inicial y los altos costos de operación que estos acarrearán en el funcionamiento de una planta de tratamiento metalúrgico.

Palabras clave: oro, disolución, hidrometalurgia, solvente orgánico, métodos alternativos.

ABSTRACT

Sodium cyanide reagent has been chosen for the leaching of gold by over 100 years due to their high recoveries of gold and relatively low costs. Environmental damage from misuse of it, have encouraged the search for alternatives to recover gold efficiently and environmentally friendly. This article aims to study the mass balance, concentration gradient constant solubility, chemical reactions and reaction kinetics for each of the methods.

These methods have been developed with good results climbing laboratory, but currently little has been implemented on an industrial scale because of the large initial investment and high operating costs that these entail in the operation of a metallurgical treatment plant.

Keywords: gold, dissolution, Hydrometallurgy, organic solvent, alternative methods.

INTRODUCCIÓN

En la minería de oro se evidencia la necesidad de optimizar los procesos de beneficio, a partir de tecnologías limpias que permitan obtener mayor productividad evitando la generación de residuos contaminantes [1].

La extracción de oro y sus minerales se realiza por medio de procesos hidrometalúrgicos donde industrialmente ha dominado el proceso tradicional de cianuración. El contenido de oro de fácil extracción ha disminuido y es normal encontrar minerales refractarios los cuales no permiten que el cianuro disuelva el oro, ya que éste se encuentra dentro de la estructura de dicho minerales afectando drásticamente la recuperación [2].

En la actualidad diversos autores han propuesto métodos alternativos a la cianuración con el fin de disminuir el impacto ambiental causado por su inadecuado manejo y a su vez poder mejorar la recuperación de oro contenido en menas refractarias; de estos métodos algunos cuentan con un mayor desarrollo e investigación como la familia de los solventes sulfurados (tiosulfato, tiourea y tiocianato), cloración, amoníaco y bromo, obteniendo con estos recuperación y velocidades de disolución muy similares a la cianuración, a pesar de esto ninguno de ellos ha podido implementarse en la industria debido a la dificultad de controlar algunas condiciones a escala industrial y que en algunos casos los costos de operación son relativamente altos. Otras alternativas son la disolución por medio de solventes orgánicos y la fitodisolución, las cuales se están convirtiendo en las propuestas más atractiva que permita recuperar oro refractario y de bajos tenores, y a su vez disminuya el impacto ambiental, mejore la percepción social y conlleve a que la industria minera de oro sea sostenible.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Debido a la mala percepción social que posee el cianuro utilizado en procesos de disolución de metales preciosos como el oro y la plata y en presencia en algunos casos de minerales que dificultan el proceso de beneficio de oro, se ha llegado en la actualidad a que la comunidad científica investigue y desarrolle procesos hidrometalúrgicos alternativos para la disolución de estos metales preciosos como la utilización de tiosulfato, tiourea, cloro, tiocianato, entre otros. Una alternativa emergente es la implementación de solventes orgánicos, entre otras alternativas que puedan competir con la cianuración en aspectos como, costos, rendimiento y efectividad para disolver y así recuperar el oro [3,4]. Uno de estos métodos alternativos que ha sido estudiado es la lixiviación con tiosulfato amoniacal el cual se ha posicionado como una opción interesante ya que permite la separación eficaz de soluciones de plata y oro y su posterior reciclado en la etapa de lixiviación, disminuyendo los costos y el impacto ambiental que generan todos los procesos de beneficio de oro [5].

Dada esta problemática es necesario investigar e implementar nuevas alternativas para la disolución de oro como lo son los solventes orgánicos con el fin de obtener alternativas a los métodos de disolución de oro tradicionales, como la cianuración, lo cual abre las puertas a una minería sostenible, que puede disminuir de manera drástica los impactos ambientales generados por el manejo inadecuado de los compuestos utilizados para el beneficio de oro. A su vez, se busca que los métodos alternativos permitan aumentar la recuperación de oro evitando los problemas actuales con algunos minerales refractarios asociados a algunas menas de oro.

Ya que hoy en día los tenores de oro son más bajos y es necesario remover más material para obtener una cantidad económicamente rentable del material de interés y podría ser la implementación de este tipo de compuestos la que permita mejorar los porcentajes de recuperación y a su vez, disminuir la contaminación generada por el proceso de cianuración [4].

METODOLOGIA

Con el fin de controlar la difusión dentro del proceso de disolución y tener la mayor cantidad de oro puro posible se decidió utilizar como muestra procesadores de pines y contactos de residuos electrónicos de computadores.

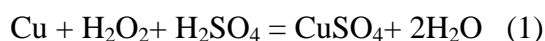
El procedimiento seguido se basó en los siguientes pasos:

- Se realizó un proceso de conminución manual de los procesadores hasta dejar sueltos los pines.



Figura 1. Procesadores de pines.

- Posteriormente se realizó un pre tratamiento con ácido sulfúrico, con el fin de retirar la mayor cantidad de cobre presente en la muestra y así después poder evaluar la disolución de oro con cada uno de los reactivos orgánicos. Para extraer el cobre presente en la tarjeta el cual se encuentra de forma elemental, fue necesario agregar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) obteniendo óxido de cobre, para así disolverlo con H_2SO_4 , la reacción que ocurre en el proceso es la siguiente



El producto final es sulfato de cobre más agua, después de un proceso de filtrado se retiró el material sólido.



Figura 2. Lixiviación de los pines con ácido sulfúrico.

- Una vez obtenido el material filtrado se realizó el proceso de disolución de oro utilizando glicina (NH_2CH_2COOH) y glutamato monosódico ($C_5H_8NO_4Na$), ambas en una concentración al 0.5 molar y $KMnO_4$ al 0.03 molar como agente oxidante. Este proceso se llevó a cabo durante 25 horas y su control se realizó por titulación a la 1, 2, 4, 6, 21, 22, 23, 24 y 25 (Figura 4).

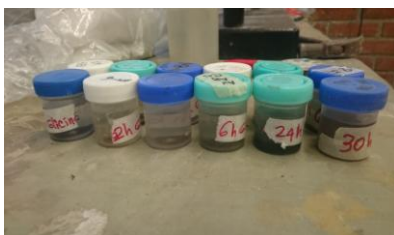


Figura 3. Alícuotas.

- Una vez terminado el proceso de disolución se llevó a cabo el filtrado y a este material obtenido se le realizó una digestión con agua regia para así realizar el balance de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Basado en la revisión bibliográfica y en el método alternativo elegido a evaluar, los reactivos seleccionados son glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) y glutamato mono sódico ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$), los cuales desde el punto de vista termodinámico es factible la formación de un complejo con el oro cuya fórmula química es $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$, el cual tiene un $\Delta G = -138,176$ kcal/mol a una temperatura de 25°C , lo que muestra que la formación del complejo es espontánea, esto lo podemos ver en el diagrama $E_{\text{H}} - \text{pH}$ en la Figura 4.

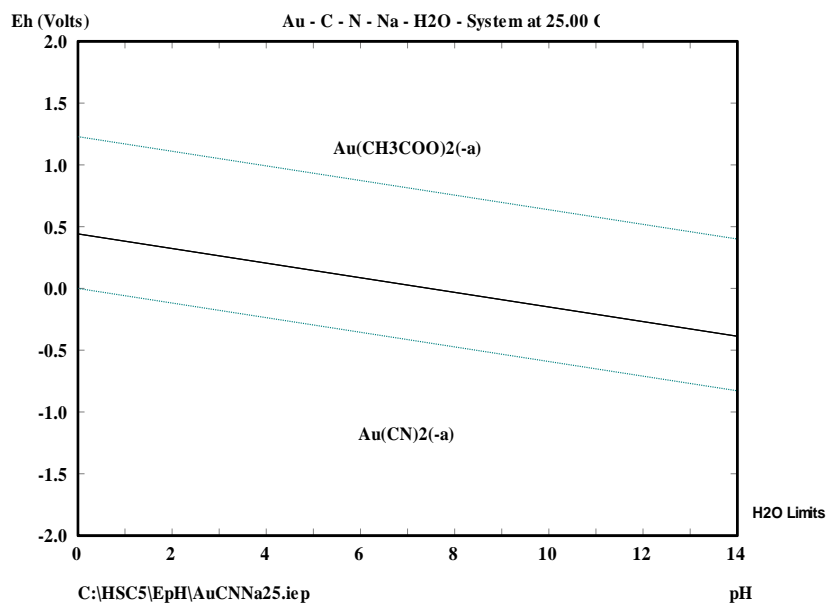


Figura 4. Diagrama potencial – pH para el sistema Au –C– N – Na – H₂O a 25°C ; $[\text{Au}]=1$ M; $[\text{C}]=1$ M; $[\text{N}]=1$ M; $[\text{Na}]=1$ M.

Se utilizó una muestra de 0,098 gramos de pines para determinar la composición de metales por medio de absorción atómica donde se obtuvo el resultado presentado en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de los pines por medio de absorción atómica.

Metal	Porcentaje (%)
Cobre (Cu)	72,4
Hierro (Fe)	0,2
Níquel (Ni)	12,1
Plata (Ag)	0,1
Oro (Au)	0,4
Cromo (Cr)	0,7
Cobalto (Co)	6,21
Wolframio (W)	6,98

Una vez llevado a cabo el proceso de lixiviación con glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) y glutamato mono sódico ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$) se obtuvo como resultado las siguientes gráficas donde se muestra el contenido de oro y cobre en cada una de las titulaciones realizadas.

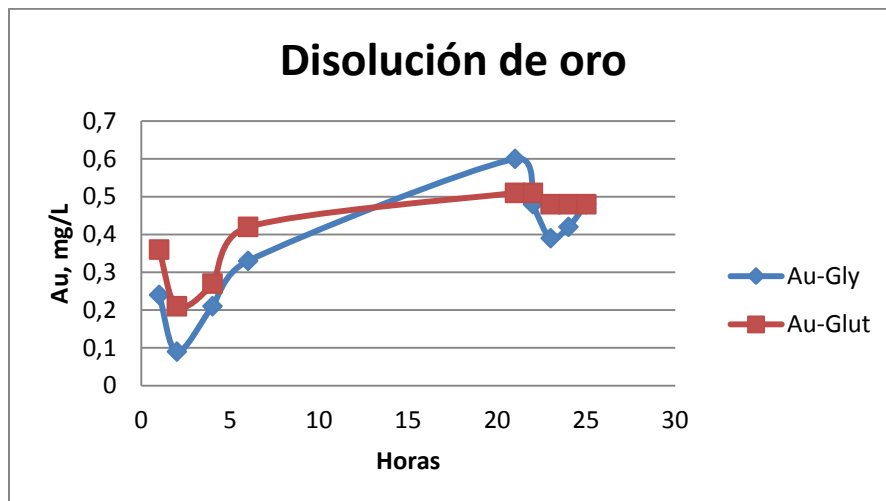


Figura 5. Disolución de oro.

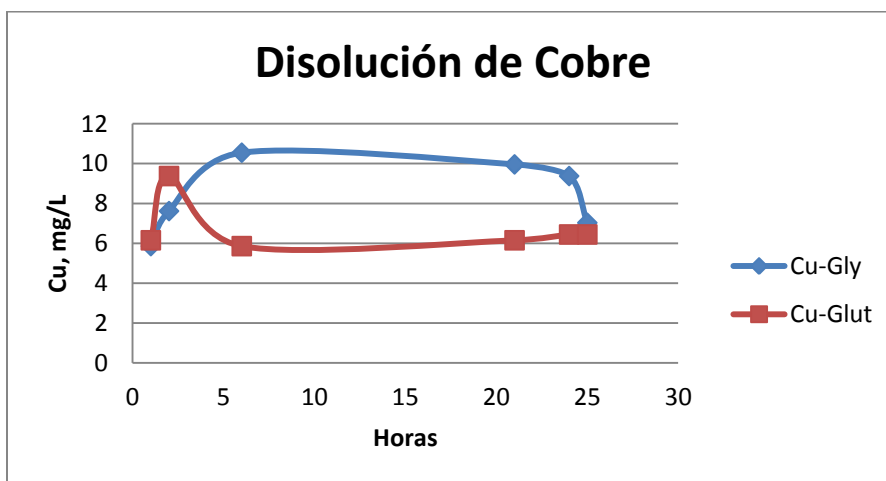


Figura 6. Disolución de cobre.

Como se observa en las Figuras 5 y 6, después la segunda titulación se dio una caída en la disolución de oro, esto se atribuye a la disolución de cobre ya que ambos reactivos son más afines a éste metal, aunque una vez se estabiliza la extracción de cobre se reinicia nuevamente la disolución de oro hasta la hora 20 donde decrece el contenido de ambos metales en solución debido a la descomposición de ambos reactivos dada la presencia de KMnO_4 en exceso. En ambos casos al final se realizó el balance de masas obteniendo en el caso de la glicina una recuperación de oro del 2,7% y una recuperación de cobre del 78,2%, mientras que para el caso del glutamato se obtuvo una recuperación de oro del 1,1% y una recuperación de cobre del 89,8%, viéndose claramente la afinidad de ambos reactivos por el cobre.

CONCLUSIONES

- Existe claramente una alta afinidad entre los reactivos con el cobre afectado la selectividad de estos y el proceso de disolución del oro, aunque según muchos autores el tiempo para evaluar la disolución de oro con estos aminoácidos está alrededor de las 150 o 200 horas lo cual muestra que estos reactivos poseen una cinética muy lenta en comparación con el cianuro y hace que por el momento que estos no sean aplicables la industria extractiva del oro.
- Teniendo en cuenta la alta recuperación de cobre durante las 24 horas, muestra la alta cinética de disolución de cobre en el proceso y al ser reactivos de bajo costo y menos tóxicos que el ácido sulfúrico, los convierte en una alternativa muy interesante para la industria extractiva de cobre, sería recomendable evaluar su cinética de recuperación en lixiviación en pilas.
- Es necesario seguir investigando y evaluando métodos alternativos a la cianuración que permitan recuperar el oro de forma más eficiente y amigable con el medio ambiente, ya que el cianuro de sodio es un reactivo tóxico y que cuenta con una mala percepción social.

REFERENCIAS

1. Del Corral, G. (2003). "Evaluación de la función y el potencial de las fundaciones mineras y su interacción con las comunidades locales". Santiago de Chile: CEPAL.
2. Poisot Díaz, M. E. (2010, Septiembre). "Estudio de factores que afecta el proceso de electrodeposición de oro y plata a partir de soluciones de tiourea en un reactor tipo filtro de prensa". Iztapalapa, Distrito Federal, México: Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
3. Guzmán Arrieta, E. (2013). "Obtención de oro utilizando varias vías metalúrgicas a partir de un material concentrado del municipio de Abejorral, Antioquia". Medellín, Antioquia, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
4. Galindo M., L. C. (2013). "Métodos alternativos al cianuro para la lixiviación de metales preciosos". Medellín, Antioquia, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
5. Li, J., Safarzadeh, M. S., Moats, M. S., Miller, J. D., LeVier, K. M., Dietrich, M., & Wan, R. Y. (2012). "Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold Part III: Thiocyanate stability". Hydrometallurgy.

EXTRACCION DE Li Y Co DE LOS CÁTODOS DE LAS BATERÍAS ION-Li AGOTADAS EMPLEANDO ÁCIDO FOSFÓRICO EXTRACTION OF THE Li AND Co OF THE CATHODES SPENT BATTERY Li-ION WITH PHOSPHORIC ACID

Pinna, E. G.^{1/2}, Ruiz, M. C.², Drajlín, D.S.¹, Ojeda, M. W.², Rodríguez, M. H.^{1a}

¹ Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), FCEN-UNCuyo-CONICET, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza. Argentina.

² Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET, Chacabuco y Pedernera, CP 5700, San Luis, Argentina.

^a e-mail: mrodriguez@uncu.edu.ar

RESUMEN

Este trabajo presenta el estudio de un novedoso proceso de disolución reductora del óxido mixto de litio y cobalto, contenido en los cátodos de las baterías ion-litio agotadas, con ácido fosfórico. Los parámetros estudiados fueron: tiempo de reacción, temperatura, relación sólido-líquido y concentraciones de los agentes lixiviantes (H_3PO_4) y reductor (H_2O_2). Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados obtenidos mostraron que el proceso de disolución reductora con ácido fosfórico es una vía eficiente para la extracción de Li y Co, obteniendo valores de disolución cercanos al 100%.

Palabras Clave: ácido fosfórico, extracción, litio, cobalto, LIBs.

ABSTRACT

This paper presents the study of a novel process of reductive dissolution of lithium mixed oxide and cobalt, contained in the cathodes spent batteries of lithium-ion, with phosphoric acid. The parameters studied were: reaction time, temperature, solid-liquid ratio and concentrations of the leaching agents (H_3PO_4) and reducing (H_2O_2). Reactants and products were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the process of reducing solution with phosphoric acid is an efficient way for the extraction of Li and Co, obtaining values near 100% dissolution.

Keywords: phosphoric acid, extraction, lithium, cobalt, LIBs.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad las baterías ion-litio (LIB) son empleadas como fuente de energía de diversos dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles, laptops, cámaras fotográficas, filmadoras, herramientas manuales, entre otros. Las LIB están constituidas generalmente por un ánodo de grafito, adherido sobre una lámina de cobre y por un cátodo de óxido mixto de litio y cobalto ($LiCoO_2$) pegado sobre una lámina de aluminio, ambos sólidos se unen a dichas láminas mediante el fluoro-polivinildieno (PVDF). Los electrodos están separados entre sí por un film de plástico y recubiertos por una carcasa metálica envuelta en otra de plástico. Además, están embebidos en un electrolito que depende de la marca y/o modelo de la batería, entre los más comunes podemos mencionar $LiClO_4$, $LiBF_4$ y $LiPF_6$ [1].

En los últimos años ha incrementado significativamente la producción de dispositivos portátiles que emplean este tipo de baterías, por lo cual su demanda es cada vez mayor, lo cual

provoca gran preocupación dado que una mala o incorrecta disposición final de ellas, una vez agotadas, puede conducir a serios problemas ambientales, por este motivo es muy importante el desarrollo de nuevas metodologías para el reciclado de los diferentes componentes de las LIB agotadas (LIBs).

Varios investigadores estudiaron al proceso de disolución reductora del LiCoO_2 con diferentes ácidos inorgánicos y H_2O_2 (como agente reductor). Entre los ácidos ensayados se encuentran el H_2SO_4 [2-8] y el HNO_3 [9]. En ambos, el empleo del agente reductor produce un incremento de la disolución del óxido mixto de litio y cobalto, esto se debe a que facilita la salida del cobalto de la estructura [10]. Los mayores valores de disolución, de alrededor del 95% para ambos metales, se obtienen trabajando con ácido sulfúrico.

Este trabajo presenta la investigación de un novedoso proceso de disolución reductora del LiCoO_2 presente en los cátodos de las LIBs empleando como agente lixiviante ácido fosfórico, este estudio implica el análisis univariable de la reacción de disolución del mismo.

EXPERIMENTAL

Materiales

Los agentes empleados fueron ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno ambos de calidad analítica y marca Bio-Pack. La muestra fue obtenida desde los cátodos de baterías ion-litio agotadas de diferentes marcas y modelos proporcionadas por la Municipalidad de Godoy Cruz, Mendoza.

Equipamiento

La caracterización de los sólidos se realizó por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro RIGAKU, Modelo D-MAX IIIC, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación $K\alpha$ del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm. El análisis morfológico de la muestra, se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio LEO 1450VP. Las concentraciones de Co y Li se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica (AA), en un espectrofotómetro Perkin Elmer Analyst200.

Procedimiento experimental

Los ensayos de disolución fueron realizados en un reactor discontinuo cerrado de Teflón[®] de 800mL de capacidad colocado sobre una plancha calefactora con control de temperatura y velocidad de agitación.

Reacciones propuestas

El ácido fosfórico es un ácido poliprótico que en solución acuosa se disocia en diferentes especies, cada especie actúa como ácida o básica dependiendo de la manera en la cual analicemos la Figura 1, si es respecto a la especie que tiene a su derecha o a la que tiene a su izquierda. A partir de ello se plantean tres equilibrios de disociación, en donde se puede ver que el primer protón se desprende fácilmente aún a pH ácido, lo cual indica que el H_3PO_4 es un ácido moderadamente fuerte. El pK de la segunda disociación (7,2) posee acción amortiguadora y el tercer H^+ se disocia en medio alcalino.

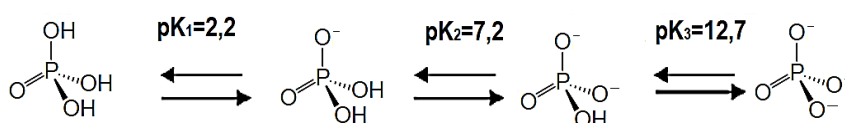
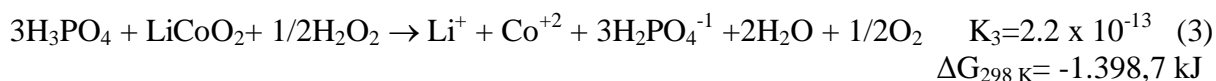
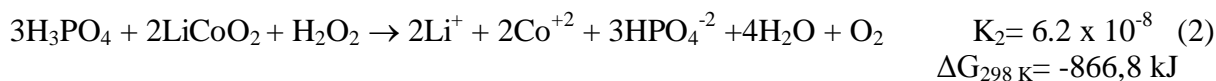
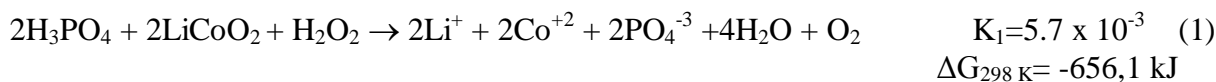


Figura 1. Disociación del ácido fosfórico.

De acuerdo con la Figura 1, fueron propuestas las probables reacciones de disolución del LiCoO_2 con ácido fosfórico en medio reductor calculando además los valores de $\Delta G_{298\text{ K}}$ para cada una de las reacciones con el software HSC Chemistry for Window 5.0.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación y caracterización de la muestra

La muestra se preparó utilizando 500 LIBs de teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos, las que fueron descargadas, con una solución de NaCl y posteriormente desmanteladas. Luego, se separaron sus componentes y se seleccionaron los cátodos, a partir de los cuales se obtuvo el LiCoO_2 , el cual fue calcinado a 300°C . Las partes restantes de las baterías fueron almacenadas para futuros estudios.

La composición cuantitativa de la muestra determinada mediante AA es 6,8% p/p de litio y 41,5 % p/p de cobalto en solución.

La Figura 2, presenta los resultados de la caracterización de la muestra por DRX (Figura 2 a) y por MEB (Figura 2 b). El difractograma muestra la presencia de una estructura cristalina del óxido mixto de litio y cobalto (ICDD 01-077-1370). La morfología de la muestra (Figura 3 b) exhibe que las partículas presentan tamaño y forma irregulares con bordes bien definidos y redondeados.

El análisis de distribución de tamaño de partícula mostró que la muestra posee la mayor frecuencia de tamaño de partícula en los $10\ \mu\text{m}$.

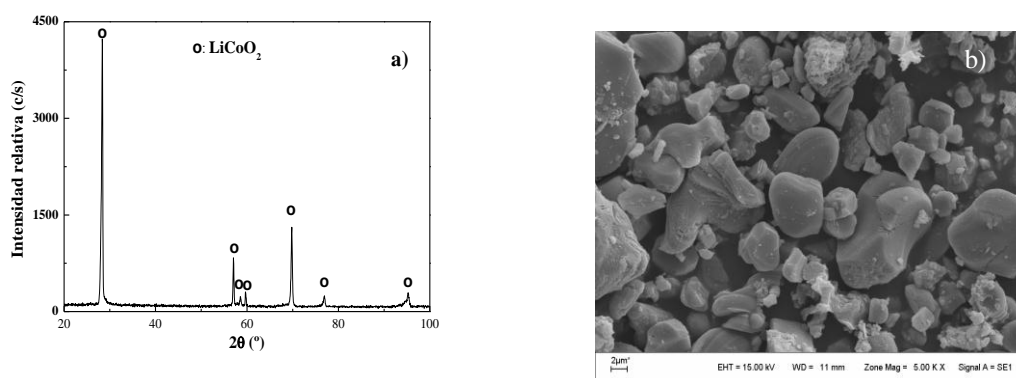


Figura 2. Difractograma a) y micrografía MEB b) de la muestra.

El porcentaje de conversión fue calculado empleando la siguiente ecuación:

$$X\% = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) 100 \quad (4)$$

donde: X es la conversión; m_i es la masa inicial de muestra m_f es la masa remanente de la muestra luego de la reacción.

Las variables estudiadas fueron: concentración de H_3PO_4 (1-5% v/v), concentración de H_2O_2 (0-8% v/v), temperatura (15-90°C), tiempo de reacción (0-180 minutos) y relación sólido-líquido (2-30 g/L).

Efecto de la concentración del agente lixivante

El efecto de la concentración del ácido fosfórico sobre la reacción de disolución se estudió en un rango de 1 hasta 5% v/v. Las condiciones de operación del proceso de disolución fueron: relación sólido-líquido, 8 g/L; velocidad de agitación, 330 rpm; concentración del H_2O_2 2% v/v; temperatura, 75°C y tiempo de reacción 60 minutos.

Tabla 1. Efecto de la concentración de H_3PO_4 en la disolución de la muestra.

Concentración de H_3PO_4 (% v/v)	X (%)
1	68
2	94
3	94
4	94
5	95

Los resultados obtenidos presentados en la Tabla 1, permiten observar que al incrementar la concentración de ácido fosfórico aumenta la disolución de la muestra hasta a una concentración de 2% v/v, por encima del mismo la disolución del LiCoO_2 se mantiene constante. El rango de concentraciones de ácido fosfórico seleccionadas se corresponde con la estequiometría de la reacción dada por la Ecuación (3). Además, las soluciones obtenidas presentaron un pH de 3 y el estudio de distribución es especies indicó que la especie dominante a este pH es el H_2PO_4^- . Esto nos permite concluir que en nuestro sistema se forma el H_2PO_4^- , especie que se considerará en los posteriores análisis.

Efecto de la concentración del agente reductor

El efecto de la adición de H_2O_2 se realizó entre 0 y 8 % v/v. Las disoluciones se realizaron en las siguientes condiciones: relación sólido-líquido, 8 g/L; velocidad de agitación, 330 rpm; concentración de H_3PO_4 , 2% v/v; temperatura, 75°C y tiempo de reacción 60 minutos.

Tabla 2. Efecto de la concentración del agente reductor sobre la disolución de la muestra.

Concentración del agente reductor (% v/v)	X (%)
0	28
1	88
2	94
4	94
8	95

La Tabla 2 muestra que al incorporar al proceso de disolución un agente reductor hay un incremento cercano al 70% entre los extremos estudiados. Además, se observa que el aumento de la concentración del H_2O_2 por encima de un valor del 2% v/v no tiene efecto significativo sobre la disolución, por lo cual para el estudio de los demás parámetros se trabajará con H_2O_2 al 2% v/v.

El marcado cambio en la disolución al utilizar H_2O_2 se explicaría por el hecho que el O_2 generado de la descomposición de la misma reduce el Co (III) a Co (II) y dado que el enlace

químico entre el Co y el O es extremadamente fuerte al cambiar su radio iónico facilita su salida de la estructura y, por lo tanto, se ve favorecida la disolución del óxido mixto con un ácido moderadamente fuerte. Por otro lado, como el Co y el Li son los componentes principales del LiCoO_2 , la disolución de uno de ellos promueve la del otro [10].

Efecto de la temperatura de reacción

Los ensayos de disolución para el estudio del efecto de la temperatura se realizaron en las siguientes condiciones: concentración de H_3PO_4 , 2% v/v; concentración de H_2O_2 , 2% v/v; tiempo de reacción, 60 minutos; velocidad de agitación, 330 rpm y relación sólido-líquido, 8 g/L. Los experimentos se realizaron en un rango de temperatura entre 15 y 90°C.

Tabla 3. Efecto de la temperatura sobre la disolución de la muestra.

Temperatura (C°)	X (%)
15	10
25	18
45	67
75	94
90	96

La Tabla 3 permite apreciar el marcado efecto de la temperatura sobre la disolución de la muestra, aumentado la misma significativamente hasta alcanzar un valor próximo al 95% a la mayor temperatura estudiada. Este comportamiento se explica a partir de la reactividad de los sólidos, ya que la misma aumenta con el incremento de la temperatura.

Efecto del tiempo de reacción

Los ensayos de disolución se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: H_3PO_4 al 2% v/v, H_2O_2 al 2% v/v, relación sólido-líquido de 8 g/L, 330 rpm y 75°C. El rango de estudio del tiempo estuvo comprendido entre 15 y 180 minutos.

Tabla 4. Efecto del tiempo de reacción sobre la disolución de la muestra.

Tiempo (min)	X (%)
15	12
30	88
60	94
120	94
180	95

La Tabla 4 muestra un aumento de la disolución del sólido con el incremento del tiempo de reacción lo cual está de acuerdo con el hecho de que para las reacciones sólido/líquido, el aumento del tiempo de contacto favorece la reacción de disolución. Se aprecia un incremento cercano al 80% en el rango estudiado. Además, se puede apreciar que por encima de los 60 minutos el tiempo de reacción no afecta de manera notable el valor de disolución.

Efecto de la relación sólido-líquido

El estudio del efecto de la relación sólido-líquido se realizó en las siguientes condiciones: concentración de H_3PO_4 , 2% v/v; concentración de H_2O_2 , 2% v/v; tiempo de reacción, 60 minutos; velocidad de agitación, 330 rpm y temperatura, 75°C.

Los datos obtenidos de la experimentación, presentados en la Tabla 5, permiten inferir que la relación sólido-líquido afecta levemente la reacción de disolución. Además, se observa que al disminuir la relación sólido-líquido incrementa ligeramente la disolución de la muestra.

Tabla 5. Efecto de la relación sólido-líquido.

Relación sólido-líquido (g/L)	X (%)
2	93
8	94
17	90
27	90
30	85

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran que el proceso de disolución reductora empleando ácido fosfórico como agente lixiviante es eficiente y prometedor para la extracción de metales de las LIBs, lográndose valores de disolución del LiCoO_2 de alrededor del 100%.

Las condiciones de trabajo óptimas del proceso de disolución fueron: temperatura, 363K; concentración de H_3PO_4 , 2% v/v; concentración de H_2O_2 , 2% v/v; tiempo de reacción, 60 minutos; velocidad de agitación, 330 rpm y relación sólido-líquido, 8 g/L.

REFERENCIAS

1. J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang y B. Liang. "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries". *Journal of Power Sources*. 177, 155-161. 2008.
2. S. G. Zhu, W. Z. He, G. M. Li, X. Zhou, X. J. Zhang y J. W. Huang. "Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 22, 2274-2281. 2012.
3. J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui y X. Hou. "Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries". *Hydrometallurgy*. 84, 75-80. 2006.
4. A. A. Nayl, R. A. Elkhatab, S. M. Badawy y M. A. El-Khateeb. "Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries". *Arab. J. Chem.* en prensa. 2014.
5. J. Wang, M. Chen, H. Chen, T. Luo y Z. Xu. "Leaching study of spent Li-ion batteries". *Procedia Environ. Sci.* 16, 443-450. 2012.
6. M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, y B. D. Pandey. "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone". *Waste Manag.* 33, 1890-1897. 2013.
7. L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng y Y. Zhang. "Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries". *Hydrometallurgy*. 108, 80-86. 2011.
8. J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn y S. M. Shin. "Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272". *Hydrometallurgy*. 100, 168-171. 2010.
9. L. Li, R. Chen, F. Sun, F. Wu y J. Liu. "Preparation of LiCoO_2 films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process". *Hydrometallurgy*. 108, 220-225. 2011.
10. L. Li, J. Lu, Y. Ren, X. X. Zhang, R. J. Chen, F. Wu y K. Amine. "Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries". *J. Power Sources*. 218, 21-27. 2012.

ANALISIS UNIVARIABLE DE LA DISOLUCION DE LiCoO₂ EN MEDIO ACUOSO Y REDUCTOR EMPLEANDO HF.
ANALYSIS UNIVARIABLE OF THE DISSOLUTION OF LiCoO₂ REDUCING AND AQUEOUS MEDIUM USING HF.

Pinna, E. G.^{1/2}, Ruiz, M. C.², Martínez, A. A.^{1/2}, Ojeda, M. W.², Rodriguez, M. H.^{a1}

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat)-FCEN-UNCuyo-CONICET, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza. Argentina.

²Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)-UNSL-CONICET, CP 5700, San Luis. Argentina.

^a e-mail: mrodriguez@uncu.edu.ar

RESUMEN

Se estudiarán las variables que afectan el proceso hidrometalúrgico del LiCoO₂, obtenido de los cátodos de baterías ion-Li agotadas, empleando HF como agente lixivante en medio acuoso y reductor. Las variables estudiadas fueron: concentración del HF, temperatura y tiempo de reacción. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados experimentales mostraron que la reacción esta favorecida por la adición de un agente reductor como el H₂O₂ obteniéndose disoluciones del óxido mixto de litio y cobalto, cercanas al 100% empleando bajas concentraciones de HF (0,08 M), mostrando ser un proceso eficiente para la extracción de litio y cobalto.

Palabras Clave: LiCoO₂, hidrometalurgia, reciclado, litio, cobalto.

ABSTRACT

The variables that affect the hydrometallurgical process of the LiCoO₂, obtained from the cathodes spent Li-ion batteries, using HF as leaching agent in aqueous solutions and reducing medium were studied. The variables studied were: HF concentration, temperature and reaction time. Reactants and products were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results showed that the reaction is favored by the addition of a reducing agent such as H₂O₂ obtained leaching of lithium and cobalt oxide near to 100% using low concentrations, 0.08 M, of HF, showing be efficient process for the extraction of lithium and cobalt.

Keywords: LiCoO₂, hydrometallurgy, recycling, lithium, cobalt.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de productos electrónicos y su corta vida útil, generan en la actualidad gran cantidad de residuos tales como teléfonos celulares, computadoras portátiles junto a sus componentes. Entre estos, los dispositivos electrónicos mayormente desechados se encuentran las baterías ion-Li agotadas (LIBs), las cuales consisten en un arreglo de electrodos compuesto por una lámina de aluminio recubierta de LiCoO₂ (cátodo), una lámina de cobre cubierta de carbono grafito (ánodo), ambos sólidos -adheridos mediante fluoro-polivinildieno, embebidos en un electrolito orgánico y separados mediante un film [1].

Una de las vías más estudiadas para el reciclado de los componentes de las LIBs es la hidrometalúrgica empleando mayoritariamente ácidos inorgánicos, debido a sus altos valores

de disolución que obtienen. Entre los ácidos inorgánicos estudiados en medio reductor (H_2O_2) se encuentran el HNO_3 [2-3] y el H_2SO_4 [4-7]. Lee y Rhee (2003) reportaron valores de extracción al trabajar con HNO_3 - H_2O_2 superiores al 93% para cobalto y litio, mientras que Dorella y Mansur (2007) con H_2SO_4 obtuvieron lixiviaciones de alrededor del 95 y 80% para litio y cobalto, respectivamente. Por otro lado, Zang y col., (1998) investigaron el uso de un agente lixivante que produjera la reducción del Co III a Co II, evitando el agregado de un agente reductor al medio lixivante, para ello usaron H_2SO_3 logrando disoluciones de litio y cobalto de alrededor del 60%. En otros estudios se realiza la lixiviación del $LiCoO_2$ con HCl condujo a disoluciones de ambos metales cercanas al 99% [2, 5, 8].

En todos los casos, ya sea con o sin la adición de un agente reductor se emplean concentraciones elevadas de los mencionados ácidos inorgánicos, próximas al 4M.

En este trabajo se propone realizar el análisis univariable del proceso de disolución en medio acuoso y reductor del $LiCoO_2$ contenido en los cátodos de baterías de ion-litio agotadas para la extracción de litio y cobalto.

EXPERIMENTAL

Materiales

La muestra fue obtenida de cátodos de baterías ion-Li agotadas (LIBs) de teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos. Los reactivos empleados fueron ácido fluorhídrico 50% v/v y peróxido de hidrógeno 30% v/v ambos marca Biopack y calidad analítica.

Técnicas de caracterización

La caracterización de los sólidos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro RIGAKU, Modelo D-MAX IIIC, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación $K\alpha$ del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm. El análisis morfológico, fue efectuado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio LEO 1450 VP. Las concentraciones de Co y Li se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica (AA) en un espectrofotómetro Perkin Elmer Analyst200.

Procedimiento experimental

Preparación y caracterización de la muestra

La muestra fue obtenida a partir de 500 LIBs de teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos, las cuales que fueron descargadas con una solución de NaCl durante 48 horas y posteriormente desmanteladas, sus componentes fueron separados y se seleccionaron los cátodos, a partir de los cuales fue obtenido el $LiCoO_2$, mediante raspado mecánico, el cual fue calcinado durante 1 hora a 573 K para la eliminación de los solventes presentes.

La composición cuantitativa de la muestra fue determinada mediante AA 6,8% p/p de Li y 41,5% p/p de Co.

El difractograma presentado en la Figura 1 a) evidencia la presencia de una estructura cristalina correspondiente al óxido mixto de litio y cobalto (ICDD 01-077-1370). La Figura 1 b) expone la micrografía de la muestra donde se puede ver que las partículas poseen tamaños y formas irregulares con bordes bien definidos y redondeados. El análisis de distribución del tamaño de partícula de la muestra mostró mayor frecuencia de tamaño a los 10 μm .

Ensayos comparativos de disolución de la muestra

Los ensayos de disolución se realizaron en un reactor discontinuo cerrado de 800 mL de Teflón[®] equipado con una unidad de control de velocidad de agitación y temperatura.

Para cada experimento, se introdujeron en el reactor 4,8 g de muestra y volúmenes calculados de agua destilada, luego la mezcla fue calentada hasta alcanzar la temperatura de trabajo.

Posteriormente, se añadieron volúmenes calculados de HF y/o H₂O₂ hasta alcanzar 600 mL. A partir de ese instante el tiempo de reacción comenzó a ser medido. Al final de este período, los sólidos se filtraron, secaron a 348K y pesaron.

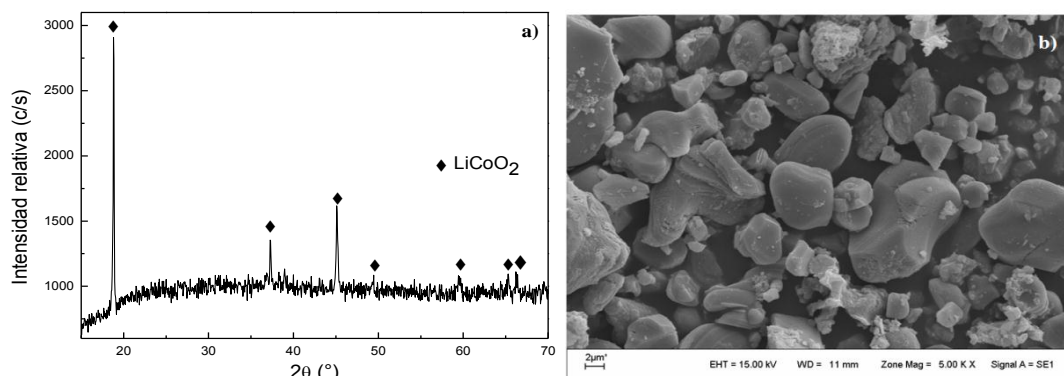


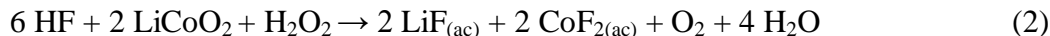
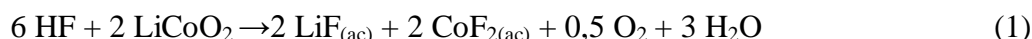
Figura 1. Difractograma a) y micrografía MEB b) de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos comparativos de disolución de la muestra

Las variables estudiadas fueron: concentración del HF (1-15% v/v), temperatura (298-363K) y tiempo de reacción (0-180 minutos).

Las reacciones de disolución propuestas son:



La conversión de sólido fue calculada según la Ecuación (3):

$$X\% = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) 100 \quad (3)$$

donde: X es la conversión de sólido; m_i es la masa inicial del reactivo sólido y m_f es la masa sin reaccionar que queda después de la reacción.

Efecto de la concentración del agente lixiviante

El efecto de la concentración del HF se estudió con y sin presencia de peróxido de hidrógeno a 348 K, 330 rpm, durante 60 minutos y usando una relación sólido-líquido de 8 g/L. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.

La Figura 2 muestra un marcado aumento en la disolución de la muestra con la adición de peróxido de hidrógeno, obteniendo en este medio, disoluciones cercanas al 100%, mientras que sin este, sólo se obtienen disoluciones cercanas al 40%, teniendo en cuenta que el enlace químico entre el Co y el O del LiCoO₂ es extremadamente fuerte, el cual se debilita considerablemente debido al cambio en el radio iónico del Co (III) por la reducción a Co (II) generado por el oxígeno proveniente de la descomposición del H₂O₂, ello facilita la salida su estructura y, por lo tanto favorece. Este cambio en la disolución al emplear H₂O₂ se explica, de acuerdo a Li y col, 2012, la disolución del óxido mixto con un ácido débil como el HF. Además, como el Co y el Li son los componentes principales del LiCoO₂, la disolución de uno de ellos promueve la del otro [9].

Se consideró como concentración óptima de HF al valor del 2% v/v y fue utilizada en el resto

de los experimentos.

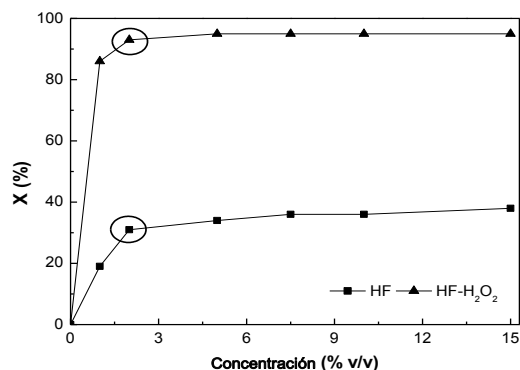


Figura 2. Efecto de la concentración del agente lixivante.

Asimismo, los resultados obtenidos destacan un importante beneficio en cuanto a los agentes convencionales estudiados tales como H_2SO_4 , HNO_3 y HCl , con los cuales los mejores resultados se obtienen a concentraciones entre 4 y 2 M, en cambio al emplear HF en medio reductor, a bajas concentraciones, 2% v/v ó 0,08 M se obtuvieron los mejores valores de disolución, superiores al 90%, lo cual es un importante beneficio ambiental y económico.

Efecto de la temperatura de reacción

El estudio del efecto de la temperatura fue llevado a cabo en las siguientes condiciones: tiempo de reacción, 60 minutos; velocidad de agitación, 330 rpm; concentración de HF, 2% v/v; relación sólido-líquido 8g/L y en el caso del empleo de H_2O_2 se trabajó a una concentración del 2% v/v.

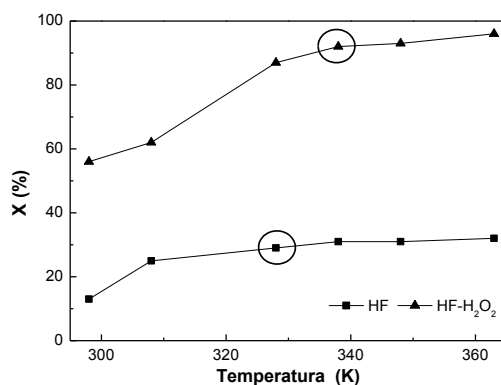


Figura 3. Efecto de la temperatura de reacción.

La Figura 3 muestra que en ambos sistemas la temperatura tiene influencia sobre la disolución, lo cual se explicaría por el hecho conocido de que en las reacciones sólido-líquido el incremento de la temperatura aumenta la solubilidad de los productos formados y la reactividad de los sólidos. Además, se puede observar que en medio reductor este efecto es aún más notorio debido que al elevar la temperatura acrecienta la descomposición del peróxido de hidrógeno favoreciendo aún más la disolución de la muestra.

Efecto del tiempo de reacción

El tiempo de reacción se estudió a 348 K; 330 rpm; HF al 2% v/v; relación sólido/líquido 8 g/L y en el caso del empleo de H_2O_2 se trabajó a una concentración del 2% v/v.

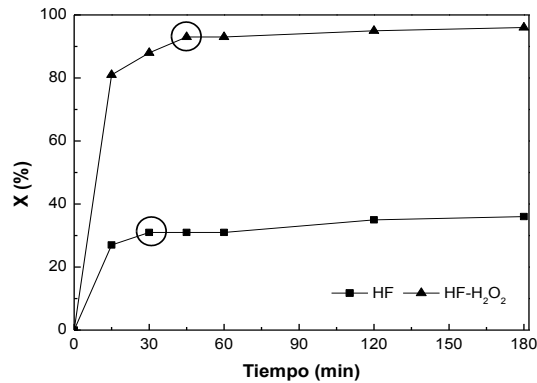


Figura 4. Efecto del tiempo de reacción.

La Figura 4 presenta la dependencia de la disolución con el incremento del tiempo de reacción para ambos sistemas reaccionantes. Luego de transcurridos 15 minutos de reacción ya se obtienen buenos valores de conversión al trabajar en medio reductor, superiores al 80%, mientras que sin medio reductor las conversiones son cercanas al 30%, esta diferencia puede deberse a que tal vez pasados 15 minutos ya todo el Co III se redujo a Co II al emplear H₂O₂. Por encima de los 60 minutos no se producen incrementos significativos en la conversión de la muestra ya sea que se trabaje en medio acuoso o reductor.

Caracterización de residuos de la disolución

La Figura 5 presenta los difractogramas y micrografías de los residuos sólidos obtenidos trabajando a 348 K; 330 rpm, durante 60 min, con una relación sólido-líquido de 8 g/L, HF al 2% v/v; y en el caso del empleo de H₂O₂ una concentración del 2% v/v.

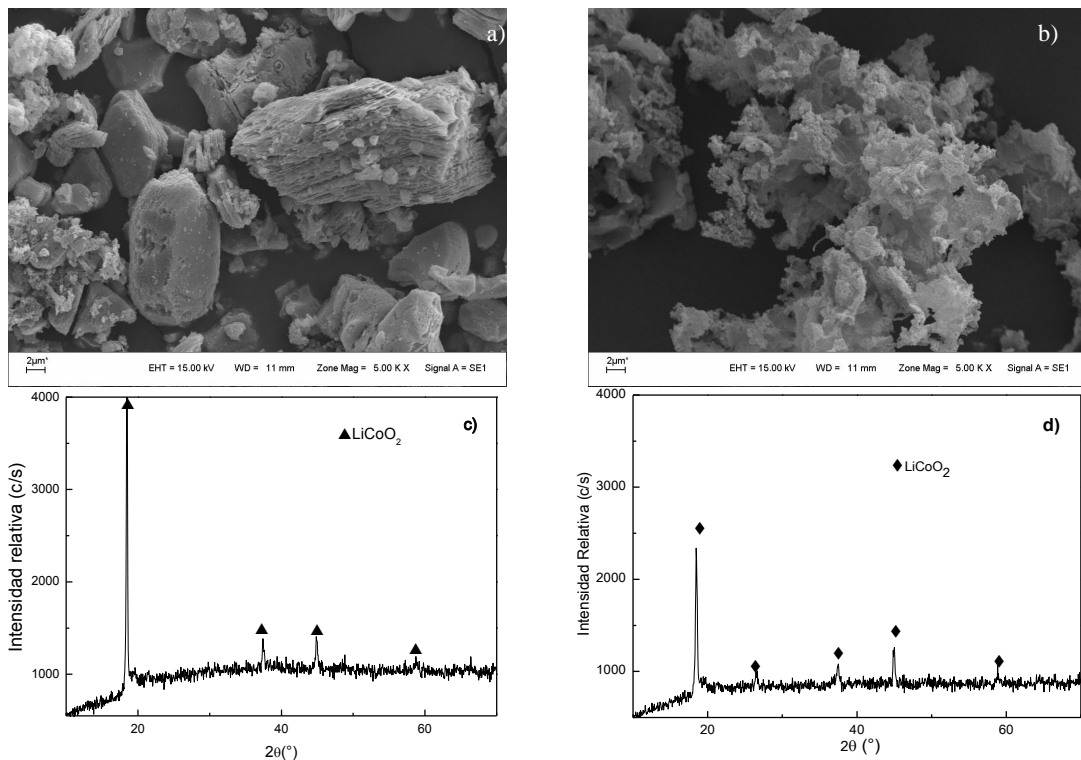


Figura 5. MEB y DRX del residuo tratado sin a), c) y con b) d) agente reductor.

En los SEM de la Figura 5, se puede observar que para iguales condiciones de disolución las partículas poseen diferente grado de ataque dependiendo de la presencia o no de un agente reductor, en la Figura 5 a) se observan partículas atacadas pero que conservan su tamaño y forma, a diferencia de la micrografía presentada en la Figura 5 b) en la cual no se puede visualizar bordes definidos y las partículas no conservaron ni tamaño, ni forma apreciándose un alto grado de ataque. En los DRX de las Figuras 5 c) y d) muestran que no se evidencia la aparición de nuevas estructuras cristalinas, esto nos permitiría afirmar que el empleo de la Ecuación (3), para la determinación del porcentaje de disolución de la muestra, es adecuado.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales, se puede inferir que el proceso de disolución del LiCoO_2 con HF se ve muy favorecido por la adición de un agente reductor como el H_2O_2 , lográndose disoluciones casi completas de la muestra. El efecto del agente reductor, al cambiar el estado de oxidación del cobalto, desestabiliza notablemente la estructura del óxido mixto favoreciendo su ruptura y mejorando las disoluciones, incluso a bajas concentraciones y con un ácido débil como el HF. Las mejores disoluciones de la muestra, del 96%, se obtuvieron con una relación sólido-líquido de 8 g/L, temperatura de 348 K, velocidad de agitación de 330 rpm, 60 minutos de reacción con HF y H_2O_2 , ambos al 2% v/v.

REFERENCIAS

1. J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang y B. Liang. "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries". *Journal of Power Sources*. 177, 155-161. 2008
2. C.K. Lee, K.I. Rhee. "Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion batteries wastes". *Hydrometallurgy*. 68, 5-10. 2003.
3. S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert. "Advances in the recovering of spent lithium battery compounds". *J. Power Sources*. 112, 247-254. 2002.
4. M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, B. D. Pandey. "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone". *Waste Manag.* 33, 1890-1897. 2013.
5. G. Dorella, M. B. Mansur. "A study of the separation of cobalt from Li-ion battery residues". *J. Power Sources*. 170, 210-215. 2007.
6. B. Swain, J. Jeong, J. C. Lee, G. H. Lee, J. S. Sohn. "Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries". *J. Power*. 167, 536-544. 2007.
7. S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, Y. H. Kim. "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes". *Hydrometallurgy*. 79, 172-181. 2005.
8. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi. "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries". *Hydrometallurgy*. 47, 259-271. 1998.
9. L. Li, J. Lu, Y. Ren, X. X. Zhang, R. J. Chen, F. Wu y K. Amine. "Ascorbic acid assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries". *J. Power Sources*. 218, 21-27. 2012.

INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRÍA EN LA LIXIVIACIÓN DE COMPÓSITOS AURÍFEROS

INFLUENCE OF PARTICLE SIZE IN GOLD COMPOSITE LEACHING

Victor A. Quinzano, Roberto J. Meissl, Edith M. Barrera

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan; Av. San Martín 1109 oeste, 5400 San Juan, Argentina.
vquinzano@unsj.edu.ar.

RESUMEN

Se prepararon cuatro compósitos denominados O, E, N y S, a partir de muestras de la zona Cerro Negro, provincia de Santa Cruz. Estos compósitos fueron ensayados metalúrgicamente con el objetivo de determinar el tamaño óptimo de molienda para la alimentación en el proceso de lixiviación.

Se realizaron pruebas de lixiviación por agitación en frascos con diferentes tamaños de alimentación: pasante acumulado 80% (P80) 150, 120, 106 y 63 μm , respectivamente. La solución lixiviante fue de 1,5 g L^{-1} NaCN, la relación sólido/líquido 1/2, el pH 10,5-11 y el tiempo total de lixiviación 72 horas. Se tomaron alícuotas en diferentes intervalos de tiempo para análisis de oro, plata, determinación de pH y concentración de NaCN. Se trazaron las curvas cinéticas de extracción de oro y plata y de consumos de NaCN vs. tiempo. Las extracciones de oro y plata, para todos los compósitos, aumentaron al disminuir el tamaño de alimentación. El mismo comportamiento se observó para el consumo de NaCN. Por ejemplo para el compósito E y P80 150 μm las extracciones de oro y plata fueron 86,3% y 84,6%, en tanto para un P80 63 μm las mismas resultaron 94,0% y 92,8%, respectivamente.

Palabras Clave: lixiviación, extracción, partícula, tamaño.

ABSTRACT

Four composites called O, E, N and S were prepared from samples from the Cerro Negro area, province of Santa Cruz. These composites were tested metallurgically order to determine the optimal size feed of grinding in the leaching process.

Bottle roll tests were performed with different feed sizes: accumulated passing 80% (P80) 150, 120, 106 and 63 microns, respectively. The leaching solution was 1,5 g L^{-1} NaCN, solid/liquid ratio 1/2, pH 10,5-11 and the total leaching time 72 hours, aliquots at different time intervals for analysis of gold and silver, and determination of pH and concentration of NaCN were taken. There were plotted the kinetic curves of gold and silver extractions and NaCN consumption vs. time. The gold and silver extraction, for all composites, increased by decreasing the feed size. The same behavior was observed for NaCN consumption. For example the E composite P80 150 microns the extractions of gold and silver were 86,3% and 84,6%, while for the same P80 63 microns were 94,0% and 92,8%, respectively.

Keywords: leaching, extraction, particle, size.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la extracción de oro y plata y los consumos de reactivos, en la lixiviación por agitación para diferentes granulometrías, en compósitos minerales de la zona de Cerro Negro, provincia de Santa Cruz.

En la industria minera, el empleo de cianuro reviste particular importancia debido a que el oro y la plata pueden ser recuperados mediante técnicas hidrometalúrgicas que emplean este reactivo [1]. En la cianuración de oro, el cianuro actúa como complejante y el oxígeno como oxidante [2]. La reacción de disolución del oro está representada por la ecuación de Elsner (1850):



Del mecanismo de cianuración se deduce que los factores importantes que afectan la velocidad de disolución del oro son la concentración de cianuro, la concentración de oxígeno, el pH y el tamaño de partícula del mineral (granulometría), además debe considerarse la temperatura y la presencia de otras especies que puedan reaccionar con el cianuro [3]. El tamaño de la partícula tiene influencia sobre la extracción de oro, dado que afecta directamente sobre la liberación de este metal. En general se obtienen mejores extracciones de oro al disminuir el tamaño de la partícula, pero también juega un rol importante la mineralogía [4]. Por ej., si el oro está encapsulado dentro de sulfuros muy finos (tamaños inferiores a 10 μm), no se deben esperar mejoras importantes de extracción al aumentar el grado de molienda. Al emplear muestras de menor granulometría, se obtienen mayores extracciones de oro, pero también mayores consumos de cianuro. Esto se debe a que al aumentar el grado de molienda, no solo se mejora la liberación del oro sino también la de otras especies que consumen cianuro (especies cianicidas) [5].

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras

Con muestras de testigos de perforación, se prepararon cuatro compósitos metalúrgicos denominadas O, E, N y S. Las muestras se extrajeron del área Cerro Negro, provincia de Santa Cruz. Se trata de depósitos de filones de oro epitermal de sulfuración baja, albergados en yacimientos de cuarzo.

La Tabla 1 muestra las leyes de cabeza de cada compósito.

Tabla 1. Leyes de cabeza de oro y plata para cada compósito.

Compósito	Oro (g T ⁻¹)	Plata (g T ⁻¹)
O	9,36	281,20
E	8,46	167,90
N	11,27	169,20
S	7,16	190,70

Mineralogía

Con el objeto de determinar las especies mineralógicas presentes, minerales principales portadores de metales de interés, gangas y ligaduras, se realizó un análisis mineralógico de los compósitos. Para lo cual se realizaron análisis químicos y se confeccionaron briquetas, las que

luego fueron pulidas y analizadas en el microscopio óptico, con el apoyo de microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS).

Preparación de las muestras y lixiviación

Cada compósito fue cuarteado y molido a cuatro tamaños diferentes pasante el 80%: 150, 120, 106 y 63 μm . Cada porción molida de cada muestra a las granulometrías anteriores, se cuarteó en dos alícuotas. Una alícuota se destinó a análisis granulométrico y análisis químico de oro y plata. La otra alícuota se destinó al ensayo de lixiviación en frascos (BRT). El tiempo de lixiviación fue de 72 horas a 36 rpm, empleando 1000 g de sólido, una solución lixivante de una concentración de 1500 mg L⁻¹ de NaCN y una relación líquido/sólido de 2:1. Cada residuo de los BRT fue clasificado granulométricamente en las mismas clases que las muestras de cabeza. Se determinaron las extracciones de oro y plata por clase granulométrica por balance de sólidos.

Análisis químicos

El contenido de oro y plata en los sólidos fue analizado por fusión (fire assay) y vía húmeda, respectivamente. La determinación de estos metales en los líquidos fue por E.A.A. previa extracción con DIBK. El cianuro expresado como mg L⁻¹ de NaCN se analizó por volumetría, empleando una solución valorada de AgNO₃ y rodamina como indicador. El pH se reguló con Ca(OH)₂ (50% CaO activo).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Mineralógico

El análisis mineralógico realizado a los compósitos, mostró que los mismos están constituidos por minerales de ganga en un porcentaje aproximado del 70%, correspondiente principalmente a cuarzo y en menor cantidad carbonatos. Otros minerales reconocidos y en menor proporción, son pirita (Fe S₂), calcopirita (CuFeS₂), hematita (Fe₂O₃), goethita (Fe OOH), magnetita (Fe₃O₄), esfalerita (ZnS) y en muy escasa cantidad de covelina (CuS) y marcasita (FeS₂).

Dentro de los minerales de interés, se confirmó la presencia de oro electrum (Au-Ag) y oro nativo y plata como sulfosal.

La mayor distribución de oro y plata se observa en las fracciones de tamaños menores a 63 μm .

En la Figura 1, se muestra el porcentaje de liberación de los minerales principales vs. tamaños de partículas. Como se observa el grado de liberación del oro en la fracción de tamaño menor a 63 μm es del 98% y de las sulfosales del 75%.

La Figura 2.a, es una microfotografía que muestra una partícula de oro electrum junto a otros minerales. La Figura 2.b, es una microfotografía que muestra una partícula de sulfosal de Ag con la principal tipo de ligadura observada (ligadura de contacto).

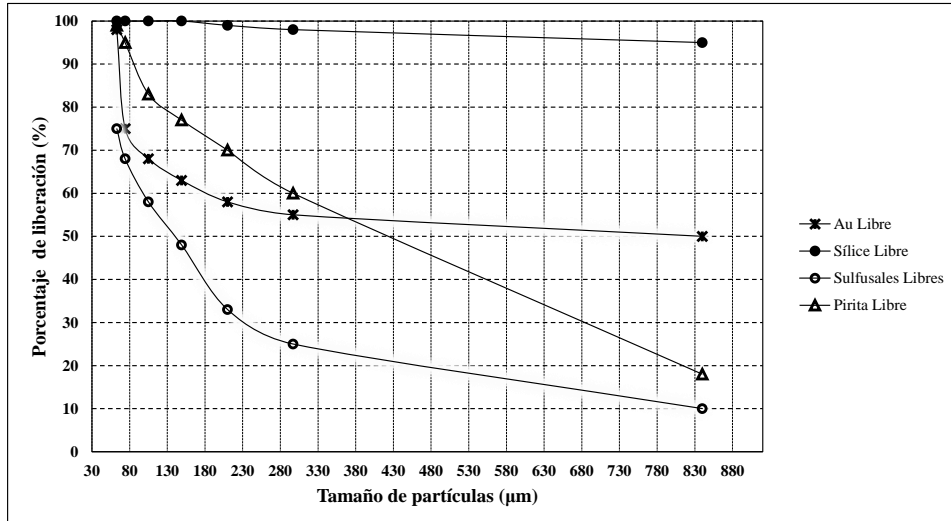


Figura 1. Porcentaje de liberación vs. tamaño de partículas.

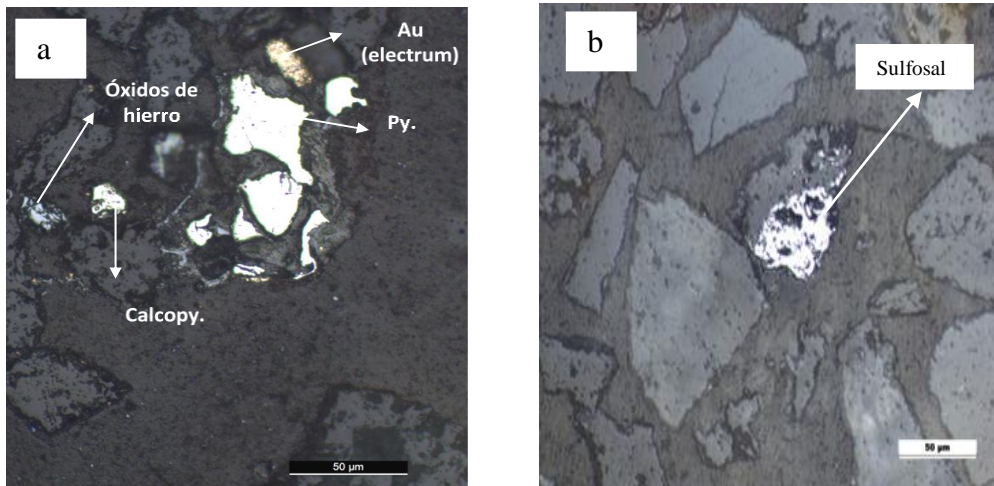


Figura 2. a) Microfotografía de oro electrum y otros minerales; b) Microfotografía de sulfosal de Ag con ligadura de contacto con ganga.

Lixiviación por agitación en frascos

En las Figuras 3 y 4 se presentan las extracciones de oro y plata en función del tamaño de la alimentación, respectivamente. Los consumos de NaCN vs. los tamaños de la alimentación se muestran en las Figura 5.

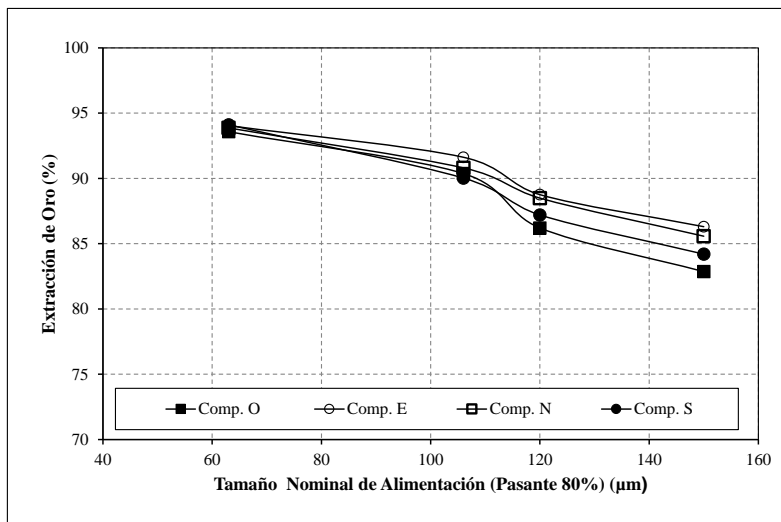


Figura 3. Extracciones de oro vs. tamaños de alimentación.

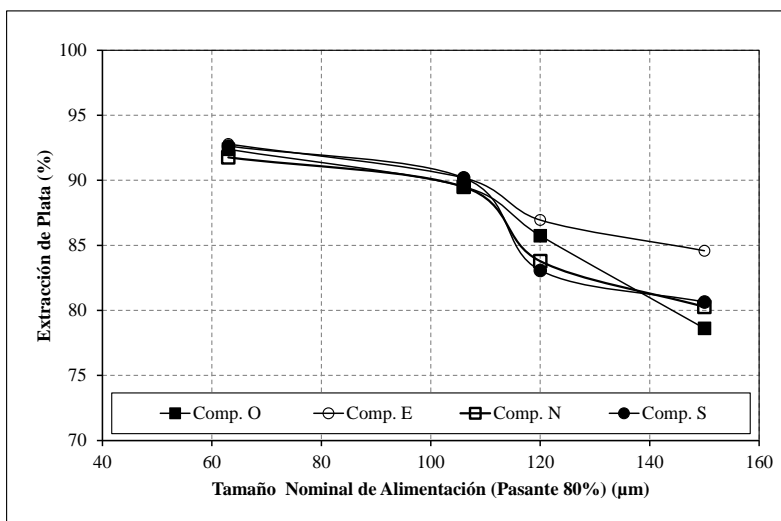


Figura 4. Extracciones de plata vs. tamaños de alimentación.

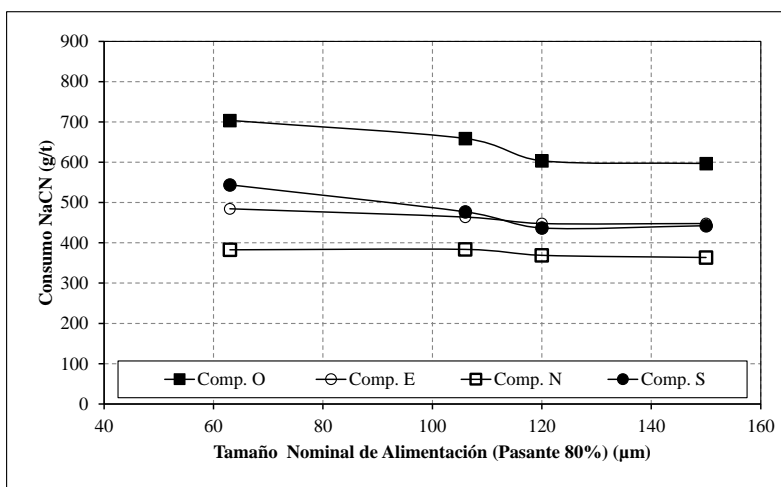


Figura 5. Consumo de NaCN vs. tamaños de alimentación.

Las Figuras 3 y 4 muestran que las extracciones de oro y de plata correspondientes a todos los compósitos, aumentan al disminuir el tamaño de alimentación. Por ejemplo para el compósito E y un P80 de 150 μm la extracción de oro fue 86 %, en tanto para un P80 de 63 μm la misma resultó 94 %. Para el mismo compósito y un P80 de 150 μm la extracción de plata resultó 85 %, mientras que para un P80 de 63 μm la misma fue 93 %. Este comportamiento muestra una correlación importante con el porcentaje de liberación de oro y de sulfosales (Figura 1), obteniéndose un porcentaje de liberación mayor para tamaños menores a 63 μm .

La Figura 5 muestra que para todos los compósitos, el consumo total de NaCN tendió a aumentar con el descenso del tamaño de alimentación. Por ejemplo para el compósito O y un P80 de 150 μm el consumo fue 597 g T^{-1} , en tanto para un P80 de 63 μm el mismo resultó 704 g T^{-1} . Esto se debe a la liberación de otros minerales que consumen NaCN.

Los consumos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para cada compósito fueron similares, independientemente del tamaño de alimentación. El consumo resultó 1500 g T^{-1} .

CONCLUSIONES

Las observaciones mineralógicas revelaron que la mayor liberación del oro y la plata en estos compósitos, se produjo a tamaños inferiores a 63 μm , como así también se observó un incremento en la liberación de minerales cianicidas.

Como era de esperar, los compósitos de menor granulometría en la lixiviación por agitación, significaron una mayor extracción de oro y plata, y un moderado mayor consumo de NaCN. Estos resultados indican la conveniencia de trabajar con tamaños de alimentación nominal del 80% menor a 63 μm .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICITCA de la Universidad Nacional de San Juan por el financiamiento parcial de este trabajo.

REFERENCIAS

1. E.M. Domic Mihovilovic. "Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones". ISBN 9562910830, 9789562910835, 947. 2001.
2. C.A. Fleming. "Hydrometallurgy of precious metal recovery". Hydrometallurgy, 30, 128. 1992.
3. L.J. Cabri, S.L. Chryssoulis, D.J.P.R. Villiers, J.H.G. Laflame and P.R. Buseck. "The nature of invisible gold". The Canadian Mineralogist. 27 (3), 353-362. 1989.
4. P. E. Cedillo. "Control mineralógico de procesos metalúrgicos (aplicación de la microscopía de luz reflejada)". Publicaciones Ingeniero Geólogo, U. N. Mayor de San Marcos, Perú, N°17, 26-36, 1980.
5. P. G. Chamberlain and M. G. Pojar. "Gold and Silver Leaching Practices in the United States". Bureau of Mine, Information Circular 8969. 47. 1984.

OBTENCIÓN DE ÁCIDO BÓRICO MEDIANTE LIXIVIACIÓN DE HIDROBORACITA

BORIC ACID OBTAINED FROM HYDROBORACITE

Riveros, A.¹, Kwok L.², Flores H.³

¹Facultad de Ingeniería, Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI), Consejo de Investigación de la U.N.Sa. (CIUNSa), Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

²Instituto de Beneficio de Minerales, CIUNSa, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina

³Facultad de Ingeniería, INBEMI, CIUNSa, INIQUI-CONICET, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

Contacto. hrflores@unsa.edu.ar

RESUMEN

La República Argentina es la tercera exportadora mundial de boratos. Los minerales explotados son: colemanita, tincal, ulexita e hidroboracita. Un alto porcentaje de la producción regional de ácido bórico se realiza por el método de lixiviación en caliente (70 °C) en tanque agitado a partir de ulexita (borato de sodio y calcio) con un ácido mineral, generalmente ácido sulfúrico. Por su excesivo consumo las reservas de este mineral están próximas a su agotamiento, resultando así oportuno buscar materia prima alternativa a estos minerales. El país dispone importantes reservas de hidroboracita que podrían emplearse como materia prima para la fabricación de ácido bórico, en reemplazo de la ulexita.

En este trabajo se propone lixiviar hidroboracita (borato de calcio y magnesio) con ácido sulfúrico para obtener ácido bórico. Se comparan los consumos estequiométricos y las particularidades de las operaciones y procesos involucrados en la lixiviación de cada uno de los boratos (ulexita, colemanita e hidroboracita). La lixiviación de hidroboracita fue ensayada en laboratorio, empleando distintos métodos: en tanque agitado, percolación en columna y en pilas. Los resultados expresados como conversión variaron desde un 21% para pila al 77% en tanque agitado. En ensayos realizados a escala piloto, para tanque agitado a 70°C, la relación de masa de mena alimentada a masa de ácido bórico producido fue de 3,85 para una ley de 27,1 %B₂O₃ (para hidroboracita pura, de ley 50,5 %B₂O₃, esta relación es de 1,11). Igualmente, la relación de masa de SO₄H₂ consumida para alcanzar un pH=3, por unidad de masa de BO₃H₃ producido, es de 1,15 (0,53 para hidroboracita pura).

Palabras Clave: procesamiento de minerales, hidrometalurgia, lixiviación, hidroboracita.

ABSTRACT

Argentina is the third world's exporter of borates. The extracted minerals are colemanite, tincal, ulexite and hydroboracite. A high percentage of regional production of boric acid is carried out by hot leaching method in a stirred tank from ulexite (sodium borate and calcium) with a mineral acid, usually sulfuric acid at temperatures nearby 70 °C. Reserves are nearing depletion due to the excessive consumption of this mineral. As a consequence, it is a valuable opportunity to look for appropriate alternative raw materials to these minerals. There are large reserves of hydroboracite in the region that could be used as feedstock for the manufacture of boric acid, replacing ulexite.

In this study the production of boric acid by leaching of hydroboracite (calcium-magnesium borate) with sulfuric acid has been studied. Stoichiometric consumption, different characteristics and particularities of operations, and leaching processes involved in each of borates (ulexita, colemanite and hydroboracite) have been compared. Hydroboracite leaching

was tested and carried out in laboratory using different methods such as stirred tank percolation column and leach heap. Results expressed that conversion ranged from 21% for heap leaching to 77 % in stirred tank. Pilot scale plant trials show for agitated tank at 70 ° C that the mass ratio of ore fed mass of boric acid produced was 3.85 for a 27.1% B₂O₃ law (for pure hydroboracite, law 50.5 % B₂O₃, this ratio is 1.11). Also the mass ratio of SO₄H₂ consumed to reach a pH = 3, is 1.15 per unit mass of BO₃H₃ produced (0.53 for pure hydroboracite).

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, leaching, hidroboracite.

INTRODUCCIÓN

La República Argentina es la tercera exportadora mundial de boratos. Su producción incluye tanto a boratos concentrados, como también boratos refinados. La producción mayoritaria de boratos se concentra en las provincias de Salta y Jujuy, Uno de los yacimientos más importantes de hidroboracita y colemanita se encuentra en Sijes (Salta), le sigue en importancia los yacimientos Monte amarillo, Monte Azul y Monte Blanco de hidroboracita y Sol de Mañana de colemanita, inyoita e hidroboracita [1]. En la figura 1 se muestra la producción Argentina de boratos y la producción salteña de ulexita e hidroboracita para el periodo 2003 a 2013.

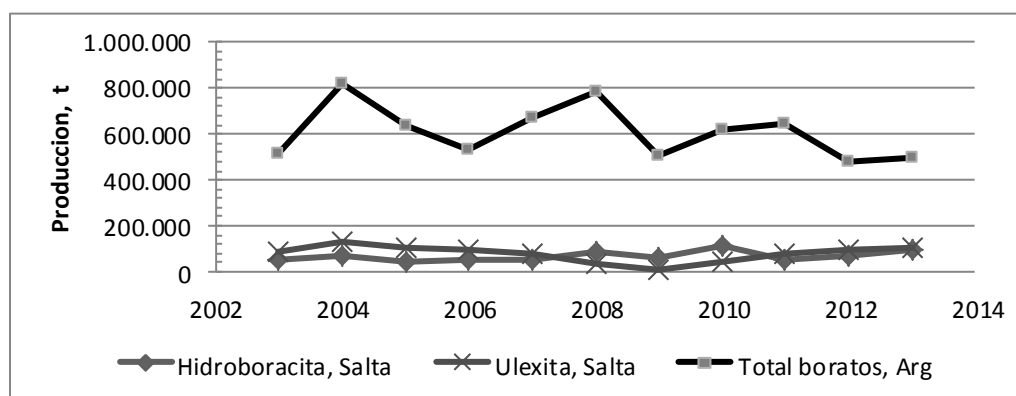


Figura 1. Variación de la producción Argentina de boratos, de ulexita e hidroboracita de Salta. [1, 2, 4, 7 y 8]

Históricamente la producción regional de ácido bórico se realizó a partir de ulexita (borato de sodio y calcio) por el método de lixiviación en caliente (70 °C) en tanque agitado con un ácido mineral, generalmente ácido sulfúrico [1]. Debido a la selectiva y extensa explotación de ulexita, las reservas de este mineral están próximas a su agotamiento, resultando necesario y oportuno investigar alguna materia prima alternativa a este mineral. Salta dispone importantes reservas de borato de calcio y magnesio (hidroboracita) que podrían emplearse a tal fin, en reemplazo de la ulexita. La figura 2 muestra en forma porcentual el destino de la producción de ulexita relativo a la fabricación de ácido bórico, porcentaje que ha crecido significativamente superando el 80%.

En Tabla 1 se indican, comparativamente, la masa estequiométrica de materia prima y de productos solubles e insolubles involucrados en la obtención de 1 kg de ácido bórico.

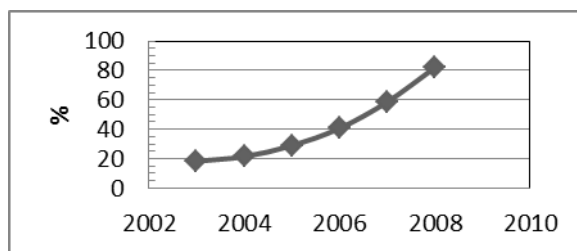


Figura 2. Porcentaje de ulexita explotada que es destinada a la fabricación de ácido bórico

La ec. 1 presenta la transformación química correspondiente a la hidroboracita.

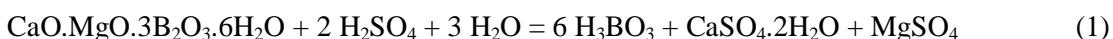


Tabla 1. Masas involucradas en la obtención de 1 kg de ácido bórico [1, 6].

<i>Especie</i>	<i>Ulexita</i>	<i>Colemanita</i>	<i>Tincal</i>	<i>Hidroboracita</i>
<i>kg Mineral puro</i>	1,31	1,11	1,54	1,11
<i>kg Ac. sulfúrico</i>	0,48	0,53	0,40	0,53
<i>kg Insolubles (*)</i>	0,56	0,93	0	0,46
<i>kg Solubles</i>	0,23	0	0,57	0,32

(*) Para una mena real debe adicionarse la masa de insolubles de la ganga.

Nótese que el empleo de hidroboracita presenta comparativamente la desventaja de producir, por cada kg de ácido bórico, una cantidad de “solubles” (0,32 kg de sulfato de magnesio) muy superior a la producida por la ulexita (0,23 kg de sulfato de sodio), limitando así el número de reciclos de agua madre posible.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Lixiviación en pilas

Se trabajó con 5 kg de mineral de hidroboracita, ley 40% B_2O_3 , formando una pila dispuesta sobre una placa de policarbonato, con una pendiente de 3 cm/m, todo dispuesto en una bandeja contenedora plástica (Figura 3a), cuya superficie es de $0,13 \text{ m}^2$ (0,50 m x 0,26 m). Industrialmente se emplea una tasa de riego de lixiviante de 10 a $20 \text{ L/m}^2\text{h}$, para el ensayo se fijó una tasa de riego de $15 \text{ L/m}^2\text{h}$: $15 \times 0,13 = 1,95 \text{ L/h}$, aunque el caudal realmente obtenido fue muy superior, provocando así un bajo tiempo de residencia del líquido en la pila.

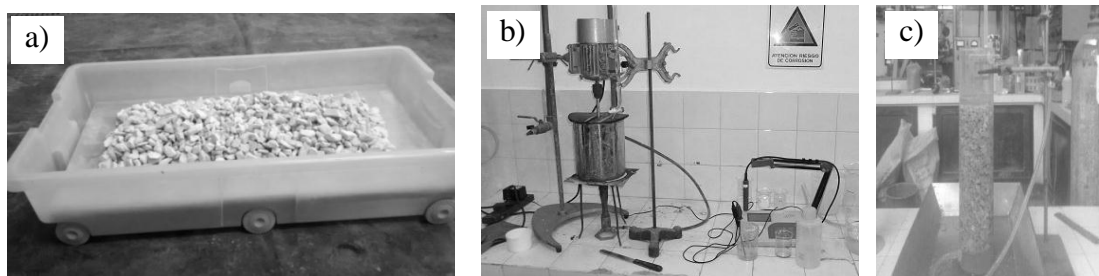


Figura 3. Lixiviación de hidroboracita: a) en pila, b) en tanque agitado y c) en columna

Estequiométricamente, para la masa de mena empleada, el contenido de hidroboracita es de 3,96 kg, requiriendo 1,88 kg de ácido sulfúrico, de manera de producir 3,55 kg de ácido bórico.

Para el regado de la pila se empleó un 10% de exceso de ácido sulfúrico, dosificando un total de 73 L de solución lixivante al 2,6 % p/p, distribuidos en 8 riegos, según se indica en Tabla 2. Cada ciclo consistió de 2 periodos: lixiviación (regado de la pila y recolección del líquido percolado) y secado de la pila en estufa (3 días a 60°C, aproximadamente) y comienzo de un nuevo ciclo. El tiempo de lixiviación y percolado fue de aproximadamente 2 horas.

Tabla 2. Volumen de solución lixivante agregado por ensayo y volumen drenado de pila

Ensayo	Vol. de riego (L)	Vol. acumulado (L)	Vol. drenado de pila (L)
1	5	5	4,09
2	5	10	4,15
3	5	15	4,42
4	5	20	4,14
5	10	30	9,21
6	10	40	9
7	15	55	14,65
8	18	73	18

En cada ciclo se midió el peso del sólido seco (W_{ss}), el peso del sólido húmedo luego del drenado (W_{sh}), el volumen y contenido en B_2O_3 del lixiviado percolado (V_{Lp} y C_{B2O3}). Con estos datos se determina para cada ciclo el volumen de lixiviado que humecta la pila V_{Lix}

$$V_{Lix} = \frac{(W_{sh} - W_{ss})}{\rho_{Lix}} \quad (2)$$

donde ρ_{Lix} es la densidad de la solución lixivante (es ≈ 1) y la masa de ácido bórico disuelta en el lixiviado $W_{Ac.Bco}$.

$$W_{Ac.Bco} = \frac{C_{B2O3} V_{Lix}}{100} \cdot 1,78 \quad (3)$$

El avance de la reacción en cada ciclo i , es decir el avance parcial η_i , se calcula como:

$$\eta(\%) = \frac{g \text{ ácido bórico disuelto}}{g \text{ ácido bórico equivalentes alimentado}} \cdot 100 \quad (4)$$

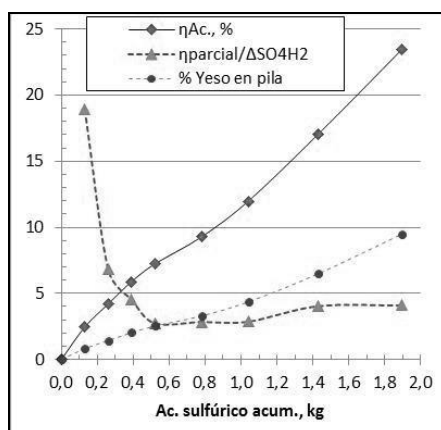


Figura 4: Conversión y cantidad de yeso formada versus Agregado de ácido sulfúrico. La Figura 4 muestra una variación creciente de la conversión acumulativa (η_{Ac}) versus la cantidad (acumulativa) de ácido sulfúrico agregado. La inflexión mostrada en el cuarto ciclo, cuando el avance de reacción es $\eta_{Ac} = 7,22\%$, se debe al comienzo de la disgregación de las partículas de hidrobóricita, correspondiendo un contenido de yeso en la pila de 2,5%.

Nótese que la curva de la relación Conversión parcial/g ácido sulfúrico alimentado ($\eta_{\text{parcial}}/\Delta\text{SO}_4\text{H}_2$) versus Ácido agregado acumulativo, también sufre un cambio brusco, tendiendo a un valor de $\approx 4\%$, que persistirá mientras la estructura del reactivo no se modifique sustancialmente.

Lixiviación en tanque agitado

Se empleó un reactor tanque agitado discontinuo, calefaccionado con mechero a 70°C , con agitación mecánica (Figura 3b). Se empleó el mismo mineral que en lixiviación en pila, molida a -100 mallas ($< 0,149$ mm). Se preparó una pulpa, con una concentración de sólidos del 21,8 % p/p (500 g de mineral en 1,8 L de agua) a la que se agregó progresivamente ácido sulfúrico al 98% ($\rho=1,84$), hasta alcanzar un $\text{pH}=3$ (110 ml, equivalentes a 202,4 g). El exceso de ácido empleado fue de 16,4% respecto del estequiométrico.

La Figura 5 muestra la evolución de la temperatura y pH de la pulpa durante el tiempo de ensayo. Finalizada la lixiviación, se filtró la pulpa en caliente ($T=70^\circ\text{C}$), seguida de una cristalización por enfriamiento a $10,5^\circ\text{C}$, obteniéndose 181,8 g de cristales de Ac. Bórico.

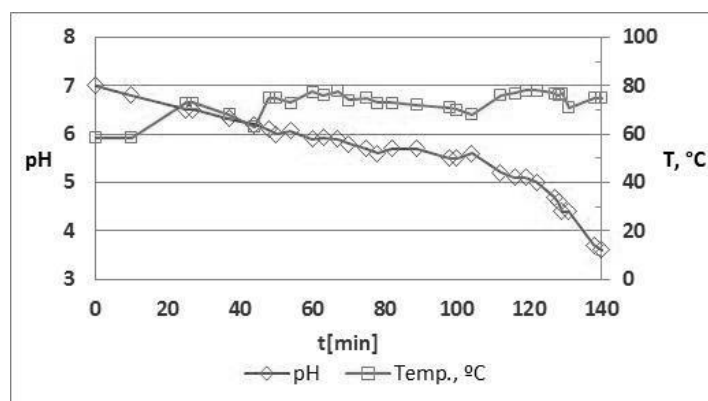


Figura 5: Cambio del pH y temperatura durante el ensayo en tanque agitado

El cambio de pendiente cerca del valor de $\text{pH}\approx 5$ es debido al paso de metaborato a ácido bórico. La conversión fue del 70,9%; del ácido bórico producido el 56,4% corresponde a cristales, el 22,7% al disuelto en las aguas madres y el 20,8% impregnando el barro residual.

Lixiviación en columna

Se empleó la misma mena de hidroboracita que en el ensayo de lixiviación en pila, con una fracción granulométrica acotada (+1/4 plg – 1/2 plg), a temperatura ambiente. El mineral fue dispuesto en una columna de acrílico de 2,5 L y 100 mm de diámetro, que posee un falso fondo (Figura 3c). Se trabajó con 2,0 kg de mena y se realizó el riego de 7 alcuotas de la solución lixivante (1.620 mL) y un último ensayo con una alcuota de 12,5 L, de manera de dosificar la masa estequiométrica de ácido sulfúrico para provocar la reacción de la totalidad de la mena disponible. En cada ensayo el sólido permaneció un periodo de tiempo dado en contacto con el lixivante, sin agitación ni movimiento. Progresivamente se fue incrementando el tiempo de contacto entre el sólido y el lixivante, desde 0,5 h, hasta 7 días (Tabla 3).

Tabla 3. Resultados ensayo de lixiviación en columna

Ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8
V solución lixivante (mL)	1.650	1.810	1.600	1.500	1.600	1.600	1.600	12.500
Tiempo de lixiviación acumul. (h)	0,50	1,5	3,5	75,5	99,5	171,5	339,5	411,5

Masa de residuo insoluble (g)	2011	1905	1770	1735	1545	1550	1350	1280
Masa H ₃ BO ₃ obtenida (g)	0,68	0,42	44,73	49,94	61,40	61,78	66,40	360,62
Masa H ₃ BO ₃ estequiometrico (g)	82.4	90.4	79.9	74.9	79.9	79.9	79.9	624.3
η Ac, %	3,4	7,6	11,4	16,3	21,5	26,8	32,2	46,9

Al finalizar cada ensayo se drenó el lixiviante y el sólido húmedo se secó en estufa durante 2 a 3 días para luego emplearlo en un nuevo ciclo de lixiviación. El lixiviado fue analizado determinando B₂O₃. A fin de obtener cristales de ácido bórico, cada fracción de lixiviado fue sometido a evaporación y posterior enfriamiento a 10 °C, obteniendo 360,6 g de ácido bórico, lo que indica una conversión del 47%.

CONCLUSIONES

La lixiviación acida de hidroboracita representa una alternativa a considerar como reemplazo de ulexita para la producción de ácido bórico.

La lixiviación en pila ensayada, presenta bajo rendimiento, debido fundamentalmente a una alta tasa de riego aplicada y a los inconvenientes propios de la generación de yeso.

La lixiviación en columna a temperatura ambiente, presenta un mejor resultado, estableciendo un tiempo de reacción superior a las 72 hs. y con conversiones cercanas al 47%. Siendo necesaria una etapa de evaporación del lixiviado de manera de provocar la cristalización del ácido bórico.

REFERENCIAS

1. H. Flores. "El Beneficio de los Boratos". Crisol Ediciones. 2004.
2. D. Sánchez Fernández. "Anuario Estadístico Provincia de Salta 2013 - Avance 2014". Dirección General de Estadísticas de la provincia de Salta. 1ra ed. 2014.
3. MinCyT, ANPCyT. "Debilidades y desafíos tecnológicos del sector productivo - minería no metálica y pequeña minería, La Rioja y Salta". 2008.
4. N. Itzcovich. "Anuario Estadístico de la República Argentina". INDEC. 1ª Edición. 2014.
5. O. Domínguez, E. Serrano. "Un nuevo Método para Mejorar el Proceso de Producción de Ácido Bórico". Información Tecnológica Vol. 22 N° 1. P 101 a 108. 2011.
6. P. Villagran, H. Flores. "Balance de Materia del Proceso de Fabricación de Ácido Bórico". 4º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos. Costa Rica. 1999.
7. R. D. Crangle, Jr. "Boron". 2014 Minerals Yearbook, Boron Advance Release. U.S. Geological Survey. 2016.
8. S. Wacaster. "The Mineral Industry of Argentina". 2013 Minerals Yearbook, Argentine Advance Release. U.S. Geological Survey. 2015.
9. S. Valdez. H. Flores. "Ácido Bórico y Anhídrido Bórico de Alta Pureza". Editorial Universidad Nacional de Salta. 2012.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DISOLUCIÓN DEL LiCoO_2 DE LIBs CON H_2SO_4

KINETIC STUDY OF THE DISSOLUTION OF LiCoO_2 FROM WITH H_2SO_4

Daniela Suarez, Alexander Resentera, Lucas Flores, Sebastián Drajlín, Mario Rodríguez

Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales, FCEN-UNCuyo, Padre Contreras 1300, C. P. 5500. Parque Gral. San Martín, Mendoza, Argentina.
Correo electrónico: dsuarez@fcen.uncu.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado un estudio cinético de la reacción de disolución del LiCoO_2 , proveniente de los cátodos de baterías ion litio en desuso con H_2SO_4 , usando un recipiente cerrado de PVC. Las variables operativas estudiadas fueron: velocidad de agitación; temperatura y tiempo de reacción. Los resultados obtenidos mostraron que la velocidad de la reacción de disolución del óxido mixto de litio y cobalto proveniente de las baterías ion Li agotadas aumenta al incrementar la temperatura y el tiempo de reacción. Además, la velocidad de agitación no afecta la velocidad de lixiviación de la muestra por encima de las 330 rpm. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA). El análisis mediante SEM y EPMA de algunos residuos, indicó que durante la reacción se produce un ataque selectivo sobre el LiCoO_2 . El procesamiento de los datos experimentales se realizó usando el software MODELADO proponiendo como más probable un modelo basado en la teoría de la "nucleación y crecimiento de los núcleos", representado por la siguiente ecuación: $\ln(1-X) = -b_1 [\ln(1+b_2 t) - b_2 t / (1+b_2 t)]$. Este modelo representa físicamente lo observado en los estudios de caracterización de los residuos del mineral, realizados mediante SEM y EPMA.

Palabras Clave: LiCoO_2 , litio, cobalto, cinética, lixiviación.

ABSTRACT

In this work, there has been a kinetic study of leaching of LiCoO_2 cathode contained in cathode from spent Li ion batteries with H_2SO_4 , using a closed vessel of PVC. The operating parameters studied were: stirring speed, temperature and reaction time. The results showed that the rate of dissolution reaction of the mixed oxide increases with increasing temperature and the reaction time, and the stirring speed does not affect the rate of leaching of the sample. The reactants and products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). SEM analysis of some residues, during the reaction indicated that a selective attack on the LiCoO_2 occurs. The processing of the experimental data was performed using the software MODELADO proposing the most likely model to be the one based on the theory of "nucleation and growth of nuclei" model, represented by the following equation: $\ln(1-X) = -b_1 [\ln(1+b_2 t) - b_2 t / (1+b_2 t)]$. This model represents physically observed in studies of characterization of the residues ore, performed by SEM and EPMA.

Keywords: LiCoO_2 , lithium, cobalt, kinetic, leaching.

INTRODUCCIÓN

El Li está presente en varios minerales; sin embargo, son pocos los que pueden considerarse comercialmente útiles para su recuperación, entre ellos el espodumeno y, en menor medida, la petalita y la lepidolita [1,2]. Hoy en día, la mayor fuente de litio a nivel mundial se encuentra en el llamado “Triángulo del litio”, que comprende parte del NO de Argentina, y también zonas de Bolivia y Chile. Sin embargo, al menos en nuestro país, no existen políticas claras en cuanto a la protección ambiental durante y después del procesamiento de las salmueras desde las que se extrae el metal.

Industrialmente, al Li se lo obtiene por electrólisis del LiCl fundido (punto de fusión 613°C) o bien a partir de una mezcla de LiCl (45%)-KCl (55%) (punto de fusión 450°C) [1].

Este metal es utilizado como materia prima en diversas industrias. Actualmente, las baterías representan su principal aplicación con el 27% de la demanda total; grasas lubricantes, el 12%; fritas el 9%; vidrios y cerámicas, el 8%; aire acondicionado, el 5%; aluminio, el 4%; polímeros, el 4%; usos farmacéuticos, el 3%; colada continua, el 3% y el resto en otras aplicaciones [3].

El Co se encuentra disperso con amplitud en la naturaleza, encontrándose trazas en muchos minerales; sin embargo, las fuentes de Co importantes comercialmente son los arseniuros, óxidos y sulfuros [1]. Es un metal muy resistente, por lo cual es usado para preparar aleaciones, como las Vitallium que son empleadas en odontología y medicina. Su isótopo radiactivo artificial ^{60}Co , es utilizado en la industria, la investigación y la medicina. El CoCl_2 , se usa como indicador de humedad y en la industria textil [1,2].

Hoy en día y en el futuro cercano, la mayor apuesta de la industria automotriz la constituyen los vehículos híbridos, que funcionan con carburantes tradicionales y con electricidad, y los eléctricos. Estos motores necesitan contar con baterías de escaso peso y volumen, que sean capaces de brindar alta capacidad energética. Las baterías que cumplen con este requisito son, justamente, las baterías ion Li. Es así que las mismas, utilizadas también en toda la gama de aparatos eléctricos portátiles, aumentan día a día su manufactura y comercio. De este modo, el aumento en la demanda, de alrededor de un 8% anual en los últimos 10 años, ha llevado el precio del carbonato de litio de 1.760 a 6.000 dólares por tonelada. Se calcula que, hacia el año 2020 la demanda se duplicaría e impulsaría un flujo anual de US\$ 2 mil millones (actualmente el mercado de litio se valora en US\$ 800 millones anuales a escala mundial) [4]. En la bibliografía existen numerosos trabajos referidos al reciclado de los materiales que componen las baterías, involucrando procesos físicos y químicos.

Los tratamientos físicos, en general, se utilizan para separar el óxido mixto de Li y Co (LiCoO_2) adherido a la superficie del cátodo de las baterías, para luego someterlo a algún método químico que permita recuperar sus componentes. Los métodos más usados son: la separación mecánica, y los tratamientos térmico, mecánico-químico y de disolución.

Los procesos químicos, como se mencionó anteriormente, se usan con el objetivo de solubilizar y/o recuperar los metales contenidos en el LiCoO_2 . Uno de estos procesos, la lixiviación del LiCoO_2 , se realiza mediante el uso de ácidos orgánicos e inorgánicos, entre ellos: ácido cítrico, H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_2SO_3 , etc. como agentes de lixiviación. Los resultados experimentales indican que la mayor disolución de Co se consigue con HCl. Además, para todos los ácidos, el aumento de la temperatura y de la concentración del agente lixivante favorece la recuperación de Li y/o Co [5-9].

Otra alternativa para la extracción de Co y Li de baterías de agotadas es el método de la biolixiviación. Actualmente, los procesos biohidrometalúrgicos no han conseguido avanzar en sus aplicaciones para el reciclaje de baterías de Li y están en fase de investigación [10-12].

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio cinético de la reacción de disolución del LiCoO_2 con H_2SO_4 , en un recipiente cerrado.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El material de partida fue el LiCoO_2 proveniente de los cátodos de las baterías de ion litio agotadas de celulares de distintas marcas. Una vez clasificadas las mismas, se abrieron cortando su cobertura y separando el óxido presente mediante raspado manual.

La caracterización del material sólido fue llevada a cabo mediante difracción de rayos X, en un difractómetro Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación K_α del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm. El análisis morfológico de los sólidos fue realizado a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio LEO 1450VP. La caracterización por DRX y SEM del contenido del cátodo, se muestran en la Figura 1 y 2, respectivamente.

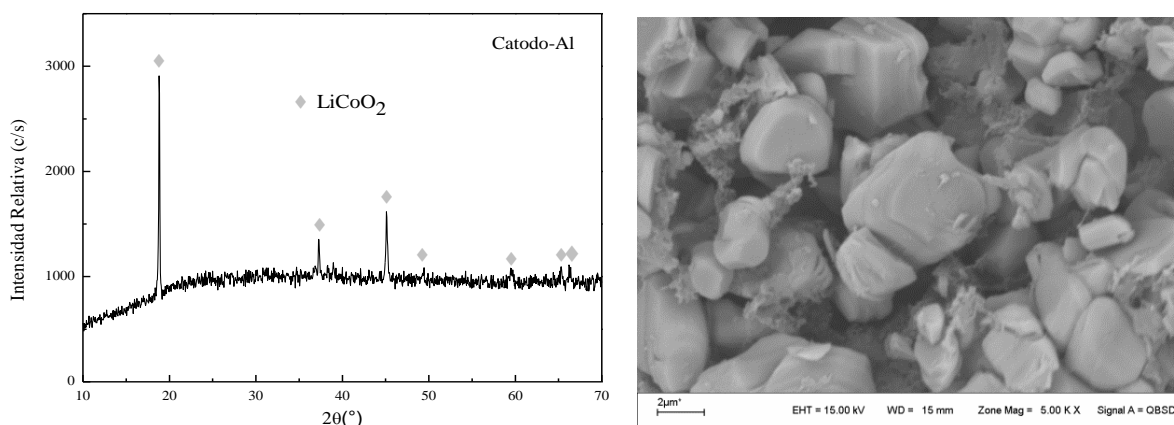


Figura 1. Difractograma del óxido del cátodo. Figura 2. Micrografía del LiCoO_2 .

En el difractograma de la Figura 1, se puede observar que el cátodo está compuesto por óxido de cobalto y litio (JCPDS 01-075-0532). En la micrografía de la Figura 2 se observa que las partículas del LiCoO_2 tienen formas irregulares con bordes redondeados.

El reactivo lixivante utilizado fue H_2SO_4 de calidad analítica.

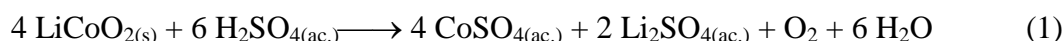
Procedimiento Experimental

Los ensayos experimentales fueron realizados en un recipiente cerrado de 500 mL de capacidad construido en PVC, sumergido en un baño termostatzado provisto de un sistema de agitación mecánica y control de temperatura.

Las variables estudiadas fueron: temperatura, tiempo de reacción y velocidad de agitación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de disolución del LiCoO_2 con H_2SO_4 puede escribirse como sigue:



El curso de la reacción de disolución fue seguido mediante la siguiente expresión:

$$X = (m^o - m_r) / m^o \quad (2)$$

donde: X, es la conversión; m^o , la masa inicial de LiCoO_2 y m_r , masa de LiCoO_2 sin reaccionar al finalizar la reacción.

Se utilizó como agente lixivante H_2SO_4 levemente por encima del valor estequiométrico

calculado de acuerdo a la ecuación (1).

Efecto de la temperatura y tiempo de reacción

Se trabajó a tres temperaturas, 25, 50 y 75°C; con un intervalo de tiempo comprendido entre 0 y 120 minutos, una relación sólido-líquido del 2% p/v y una velocidad de agitación de 330 rpm. En la Tabla 1 se muestran los valores de conversión.

Tabla 1. Valores de conversión del LiCoO_2 lixiviado con H_2SO_4

Tiempo (min)	Conversión (X)		
	25°C	50°C	75°C
1	0,042	0,047	0,056
3	0,101	0,119	0,129
5	0,130	0,143	0,177
10	0,153	0,195	0,241
15	0,177	0,238	0,291
30	0,213	0,267	0,327
60	0,239	0,308	0,351
90	0,258	0,313	0,351
120	0,261	0,319	0,355

Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de disolución del LiCoO_2 incrementa con el aumento de la temperatura y del tiempo de reacción; el efecto de esta última variable fue más notorio cuando se trabajó a temperaturas más elevadas.

Efecto de la velocidad de agitación

El estudio de este parámetro se realizó trabajando a 25°C, durante 30 min y una relación sólido-líquido del 2% p/v. Los resultados mostraron que la velocidad de agitación afecta levemente la disolución del LiCoO_2 entre los valores estudiados, 110 y 550 rpm. Esto nos indica que el espesor de la capa límite de líquido que rodea al sólido es mínima, lo cual conduce a que la velocidad de transferencia de masa a través de dicha capa sea máxima.

Caracterización de los residuos

La caracterización de los residuos, por DRX y SEM, se presenta en las Figuras 3 y 4.

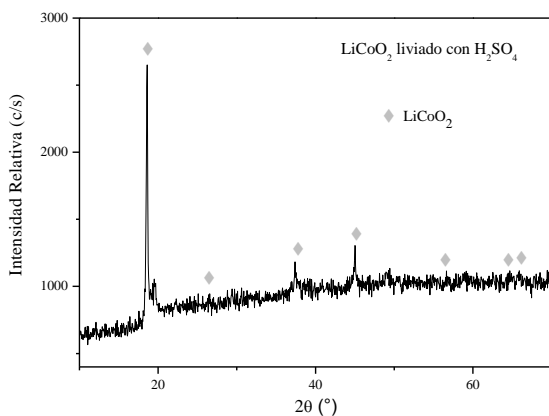


Figura 3. LiCoO_2 lixiviado con H_2SO_4 .

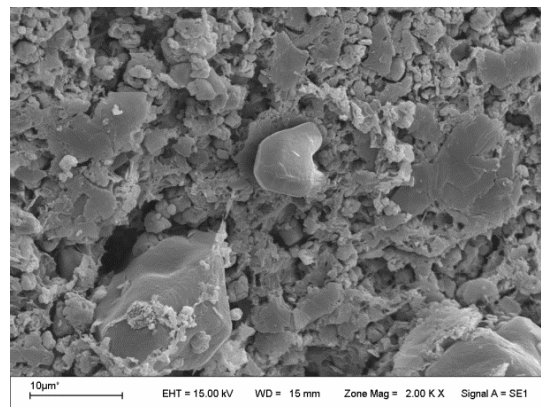


Figura 4. LiCoO_2 lixiviado con H_2SO_4 .

En el difractograma (Figura 3) se observa que el residuo corresponde al LiCoO_2 , cuyas líneas de difracción coinciden con las del óxido sin reaccionar (JCPDS 01-075-0532).

En la micrografía de la Figuras 4, se puede observar que las partículas muestran un alto grado de ataque.

Tratamiento cinético

El tratamiento cinético de los datos experimentales se realizó utilizando el software “MODELADO” [13,14]. En éste, los datos se correlacionaron con 32 modelos cinéticos diferentes y se seleccionó como más probable aquel que dio la menor estima de error de regresión adjunto a todos los niveles.

El modelo elegido, representado en (3), posee un error de regresión promedio < 4%.

$$\ln(1-X) = -b_1 [\ln(1 + b_2 t) - b_2 t / (1 + b_2 t)] \tag{3}$$

con $b_1 = (\sigma_g N_s^0 \Omega^0 b M_B r_s) / (b_2 \rho d_p)$ $b_2 = k_N N_s^0$ (4) y (5)

y $r_s = k c_{As}^n$ $k = A_1 e^{-E_1 / (RT)}$ $k = A_2 e^{-E_2 / (RT)}$ (6), (7) y (8)

donde: b_1 y b_2 : son parámetros cinéticos; t : es tiempo; σ_g es el coeficiente de forma de los núcleos; N_s^0 : es el número inicial de sitios que pueden activarse por unidad de superficie inicial de la partícula; Ω^0 : es la superficie inicial externa de la partícula; M_B : es el peso molecular del reactivo sólido; r_s : es la velocidad de la reacción química; ρ : es la densidad del sólido reactivo; d_p : es el diámetro de partícula o la menor de sus longitudes características; k_N : es la constante cinética de formación de núcleos; E_1 y E_2 : energías de activación aparente de la reacción global de disolución del mineral y de formación de los huecos, respectivamente; A_1 y A_2 : factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius.

El modelo dado por la ecuación (3) y representado en la Figura 5, está basado en la teoría de la “nucleación y crecimiento de los núcleos”, desarrollada originalmente para el modelado de reacciones de transformaciones de sólidos y que, posteriormente, fuera adaptada por Delmon a las transformaciones sólido-fluido reactivo. Este modelo representa físicamente lo observado en los estudios realizados a los residuos del mineral, mediante SEM, indicando una transformación por ataque no uniforme de tipo topoquímico [13-16].

La Figura 6, muestra la gráfica de la ecuación de Arrhenius a partir de la cual se obtiene la energía de activación aparente de la reacción global del mineral en H_2SO_4 .

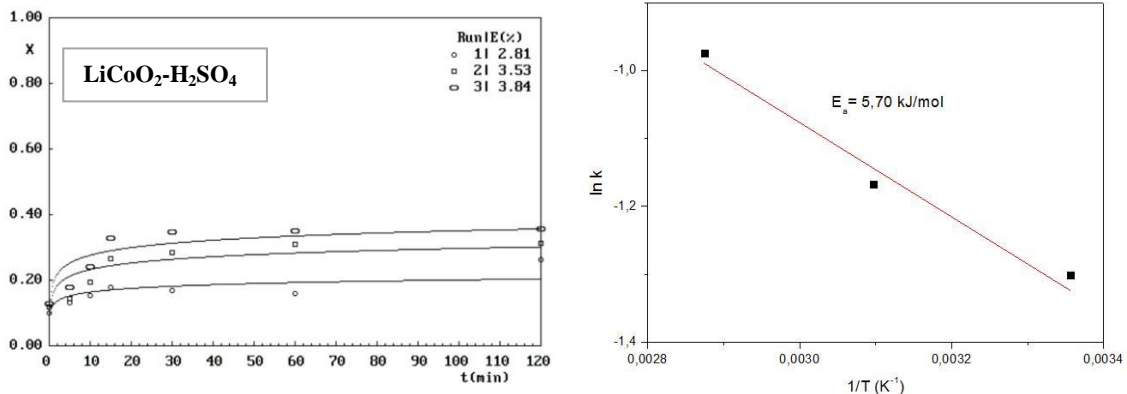


Figura 5. Correlación de los datos experimentales. Figura 6. Gráfica de Arrhenius.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales del proceso de lixiviación ácida de $LiCoO_2$ en un recipiente cerrado podemos concluir que:

- El aumento de la temperatura y del tiempo de reacción favorecen la disolución del LiCoO_2 , en tanto que la velocidad de agitación afecta levemente a la reacción de lixiviación de dicho óxido con H_2SO_4 .
- El modelo basado sobre la teoría de la "nucleación y crecimiento de los núcleos", representado por la ecuación (3) es el que mejor ajusta los resultados experimentales de la disolución LiCoO_2 en H_2SO_4 .
- El valor de E_a aparente obtenido, 5,70 kJ/mol, indicaría que la reacción global de disolución del LiCoO_2 en H_2SO_4 está controlada por una etapa física.

REFERENCIAS

1. F. Habashi. Handbook of Extractive Metallurgy. Vol. IV, Wiley-VCH, Germany, 1997.
2. F. Habashi. Handbook of Extractive Metallurgy. Vol. II, Wiley-VCH, Germany, 1997.
3. SQM (2009). Anual Report 2008. SQM S.A., www.sqm.com, 2008.
4. A. Ebensperger, P. Maxwell, C. Moscoso. The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. Resources Policy, 30, 218-231, 2005.
5. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati. A laboratory-scale lithium-battery recycling process. Journal of Power Sources, 92, 65-69, 2001.
6. D. Mantuano, G. Dorella, C. Elias, M. Mansur. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with cyanex 272. Journal of Power Sources, 159, 1510-1518, 2006.
7. S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty Robert, J. Portal. Advances in the recovery of spent lithium battery compounds. Journal of Power Sources, 112, 247-254, 2002D.
8. .C. Lee, K. Rhee. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 109, 17-21, 2002.
9. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. Suzuki, K. Inoue. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-secondary battery. Hydrometallurgy, 47, 259-271, 1998.
10. D. Mishra, D.J. Kim, D.E. Ralph, J.G. Ahn, Y.H. Rhee. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using acidithiobacillus ferrooxidans. Waste Management, 28, 333-338, 2008.
11. W. Verstraete. Environmental biotechnology for sustainability. Journal of Biotechnology, 94, 93-100, 2002.
12. S. Stefan, A. Nicole. Importance of public relations in recycling strategies: Principles and case studies. Environmental Management, 30, 68-76, 2002.
13. O.D. Quiroga, J.R. Avanza and A.J. Fusco. Modelado cinético de las transformaciones fluido-sólido reactivo. Editorial Universitaria de la Universidad del Nordeste (EUDENE), Argentina, 1999.
14. O.D. Quiroga. Modelado. Software para el tratamiento cinético de transformaciones fluido sólido-reactivo. INIQUI (UNSa-CONICET), Argentina, 2002.
15. F. Habashi. Principles of Extractive Metallurgy, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y., 1986.
16. B. Delmon, Introduction a la Cinétique Heterogéne. Editions Technip, Paris, 1969.

ESTIMACION DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN BORO-TRIMETILPENTANODIOL KINETIC PARAMETERS ESTIMATE FOR THE BORIC ACID-TRIMETHYLPENTANEDIOL REACTION

Silvana Valdez^{1/2/3}, Agustina Orce^{1/2}, Horacio Flores^{1/2/3}

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150 (4400) Argentina

² Consejo de investigación de la Universidad Nacional de Salta-CIUNSa. Av. Bolivia 5150 (4400) Argentina

³ INIQUI-Conicet. Av. Bolivia 5150(4400) Argentina

svaldez@unsa.edu, agustina.orce@gmail.com, hrflores@unsa.edu.ar

RESUMEN

Existen diferentes métodos para la eliminación de boro de soluciones, entre ellas: precipitación química, intercambio iónico y extracción con solvente. El presente trabajo estudia la cinética de reacción entre el boro y el *Trimetilpentanodiol* (TMPD), un solvente específico para ácido bórico. Este diol existe en estado sólido y es soluble en alcoholes de cadena larga tal como el octanol. Se estudió la cinética de extracción de boro de soluciones sintéticas conteniendo 200 y 1069 ppm B, así como también de una salmuera purificada (973 ppm B) y de agua madre del proceso de obtención de ácido bórico (6500 ppm B). Los ensayos se llevaron a cabo a 18°C y 25°C. Los resultados muestran que se trata de una reacción de pseudo-primer orden con respecto al boro. La reacción es sensible a la temperatura y a la presencia de otros iones en solución.

Palabras Clave: hidrometalurgia, boro, extracción líquido-líquido, cinética.

ABSTRACT

There are different methods to eliminate boron from solutions such as: chemical precipitation, ion exchange and liquid-liquid extraction. The current work is centered in the study of boron elimination by liquid-liquid extraction using trimethylpentanediol (TMPD) as extractant. This diolis specific extractant of boric acid and it is soluble in long chain alcohols like octanol. Kinetic of the reaction between boric acid and TMPD was studied. In the experiences synthetics solutions containing 202 and 1,069 ppm, a natural brine with a concentration of boron equal to 973 ppm and a mother liquor from boric acid manufacture (6,500 ppm B) where used. Al experiences where perform at 18°C and 25°C. Results showed that the chemical reaction between the boric acid and TMPD is of pseudo-first order referred to boron. This chemical reaction is sensitive to the temperature and to the presence of others ions in the solution.

Keywords: hydrometallurgy, boron, liquid-liquid extraction, kinetic.

INTRODUCCIÓN

La utilización de boro se extiende a varias y diversas industrias, entre otras: cerámica, farmacéutica y pesticidas. La provincia de Salta adopta en su legislación ambiental la Resolución AGOSBA 389/9 (Administración General de Obras Sanitarias de la Provincia de Buenos Aires) que establece como valor máximo de volcamiento permitido 2 mg B/L (2 ppm

B) para conducto pluvial o cuerpo de agua superficial. Los efluentes de la industria del ácido bórico generan efluentes con una concentración de 6500 ppm B, es evidente que éstos deben ser tratados antes de su disposición final.

En las industrias dedicadas a la obtención de productos refinados de litio a partir de salmueras el boro es uno de los tantos elementos que debe eliminarse si se desea obtener productos refinados bajo especificaciones.

Existen diversos métodos para eliminar boro de soluciones, éstos se aplican teniendo en cuenta la concentración inicial de boro en la solución a tratar. Los métodos de precipitación química se utilizan cuando la concentración de boro se encuentra entre 500-3000 ppm [1]. Bottomley y Clark estudiaron la eliminación de boro y potasio en forma conjunta de salmueras de la región del Escudo Canadiense, utilizando arcillas [2]. Rajacovic et al. [3] y Ceylan et al. [4] estudiaron la adsorción de boro en carbón activado impregnado con diferentes compuestos y con ácido salicílico respectivamente. Un método efectivo para la eliminación de boro en bajas concentraciones (<1 ppm) es mediante la utilización de resinas de intercambio iónico en donde se obtiene el máximo intercambio (6,7 mg B/ g resina) a pH=8 [5]. En trabajos anteriores se estudió la eliminación de boro de una solución sintética y de una salmuera natural utilizando trimetilpentanodiol(TMPD) como agente extractante y se determinaron las concentraciones tanto de TMPD como de octanol que permiten obtener la mayor eliminación de boro [6],[7].

En el presente trabajo se estudió la cinética de reacción entre el TMPD y el ácido bórico. En todos los casos se trabajó con soluciones orgánicas conteniendo las mismas concentraciones de TMPD y octanol. Las soluciones inorgánicas tratadas (soluciones sintéticas, salmuera natural y agua madre de la industria del ácido bórico) contenían boro en un rango entre 202 y 6500 ppm.

EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Las soluciones extractantes (soluciones orgánicas) se prepararon disolviendo el TMPD(Aldrich) (3,7% p/v) en una solución de octanol (25% v/v) y kerosén (75% v/v). Las soluciones inorgánicas utilizadas fueron preparadas a partir de ácido bórico calidad analítica, y agua destilada. A las soluciones sintéticas se les agregó NaCl (0,5 M) de manera de facilitar la separación de las fases. Las composiciones de las soluciones inorgánicas tratadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las soluciones inorgánicas tratadas.

Solución	B [ppm]	Cl ⁻ [ppm]	Mg ²⁺ [ppm]	SO ₄ ²⁻ [ppm]	Ca ²⁺ [ppm]
Solución sintética 1 (S.S 1)	1069	17300	----	----	----
Solución sintética2 (S.S 2)	202	17300	----	----	----
Salmuera natural (S ^a N)	973	190701,2	162,9	18912	535,9
Agua Madre (AM)	6500	9270	----	47050	----

Las soluciones (orgánicas e inorgánicas) fueron combinadas en una proporción 1:1 siendo agitadas a una velocidad constante de 350 rpm, tomando muestras cada 2 minutos hasta alcanzar un tiempo de agitación total de 20 minutos. La concentración de B en la fase inorgánica se determinó mediante el método de la Azometina H realizándose las lecturas en un espectrofotómetro UV visible marca Beckman DU 520 a 414 nm de longitud de onda. En todos los casos la temperatura de trabajo fue igual a 25°C. Se ensayó además la solución sintética de 1069 ppm B a 18°C para poder determinar la energía de activación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cinética de reacción. Influencia de la concentración inicial de boro

En la Figura 1 se presentan los resultados de los ensayos a 25°C y distintas concentraciones iniciales de boro en soluciones sintéticas y una salmuera natural.

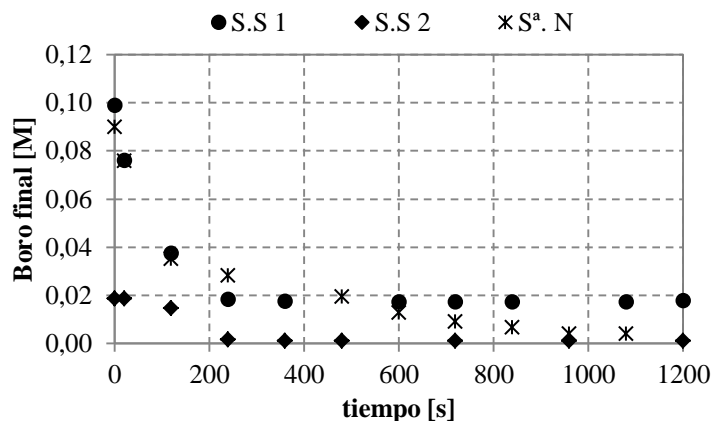


Figura 1: Concentración de boro vs. tiempo en salmueras sintéticas y una salmuera natural, T=25°C.

Las soluciones sintéticas alcanzan el equilibrio a los 240 segundos (≈ 5 minutos) independientemente de la concentración inicial de boro, así mismo se puede apreciar que el tiempo de vida media es el mismo en todos los casos. Esto indica que el orden global de la reacción es 1. Mediante regresión lineal se obtuvo un tiempo de vida media $t_{1/2} = 118$ segundos.

La salmuera natural (SªN) alcanza el equilibrio a los 960 segundos (16 minutos). En este caso el tiempo de vida media fue igual a $t_{1/2} = 119$ segundos, por lo que se deduce que la salmuera presenta un comportamiento cinético similar a las soluciones sintéticas. Puede decirse que los iones presentes en la salmuera no afectan la cinética de reacción entre el ácido bórico y el TMPD.

La SªN y la S.S1 contienen concentraciones de boro similares, sin embargo de la primera se eliminó aproximadamente el 95% del boro presente mientras que en la S.S1 un 82%. La presencia de iones en la salmuera natural retrasa el tiempo al cual se alcanza el equilibrio pero favorece la extracción de boro.

Modelos cinéticos

La reacción entre TMPD y el ácido bórico es característica de los compuestos dióxicos. La distancia entre los grupos OH^- del TMPD coincide con la distancia entre los grupos OH^- de la molécula de H_3BO_3 por lo que este tipo de reacción es muy selectiva [6]. Debido a la estructura molecular del diol y del ácido bórico se supone que un mol de TMPD reacciona con un mol de H_3BO_3 .

Para determinar la constante cinética se trabajó con una concentración de TMPD muy superior a la estequiométrica, de manera que siempre se encuentra en exceso, permaneciendo prácticamente constante durante el transcurso de la reacción química para todas las concentraciones de boro ensayadas. Para la S.S1 (0,098M B) el TMPD que permanece en solución sin reaccionar es superior al 80% respecto de la concentración estequiométrica. De esta manera se considera que el modelo cinético sólo depende de la concentración de boro en solución. Considerando que la reacción es de pseudo primer orden respecto al boro se determinó la constante cinética de la reacción mediante distintos modelos:

Modelo Integral:

$$\frac{dC}{dt} = -kC_t \quad (1)$$

Donde C_t es la concentración de boro al tiempo t .

Modelo de Mc Gregor:

$$C_{eq} - C_t = \exp(-kt) \quad (2)$$

Donde C_{eq} es la concentración de boro en el equilibrio.

En las Figuras 3 y 4 se representa el ajuste de los valores experimentales mediante los modelos antes mencionados.

El Modelo Integral (Figura 3) ajusta mejor los valores obtenidos experimentalmente que el Modelo de Mc Gregor (Figura 4). Adoptando el Modelo Integral, el valor de la constante cinética para las soluciones sintéticas es $7,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. El valor de la pendiente para la S^aN es menor que aquella obtenida para las soluciones sintéticas. Este hecho era de esperarse ya que la S^aN alcanza el equilibrio mucho después que las soluciones sintéticas. Se observa entonces que

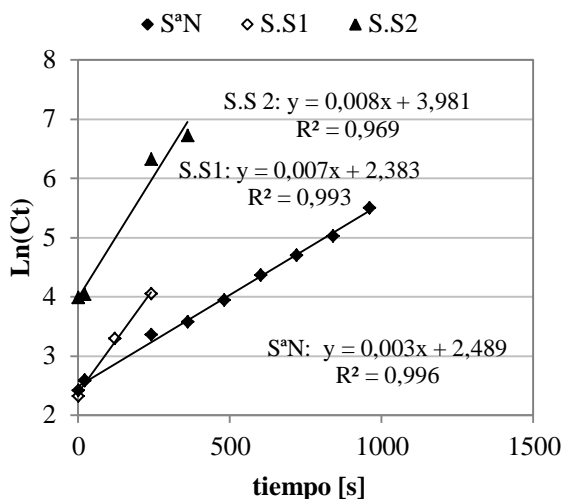


Figura 3. Modelo Integral

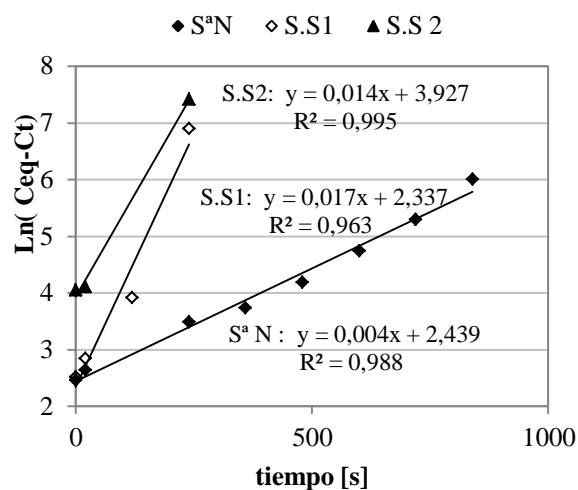


Figura 4. Modelo Mc Gregor

Influencia de la temperatura

Para determinar la energía de activación se realizó un ensayo con la S.S.1 a 18°C. La solución inorgánica se combinó con la solución extractante (octanol 25% v/v y TMPD 3,7% p/v) en una proporción 1:1. La primera toma de muestra se realizó a los 21 segundos y las subsiguientes cada 10 minutos. Los resultados muestran que la solución alcanza el equilibrio a los 20 minutos (Figura 5), la reacción es sensible a la temperatura. Ajustando los valores experimentales con el Modelo integral se obtuvo una constante cinética igual a $2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Figura 6).

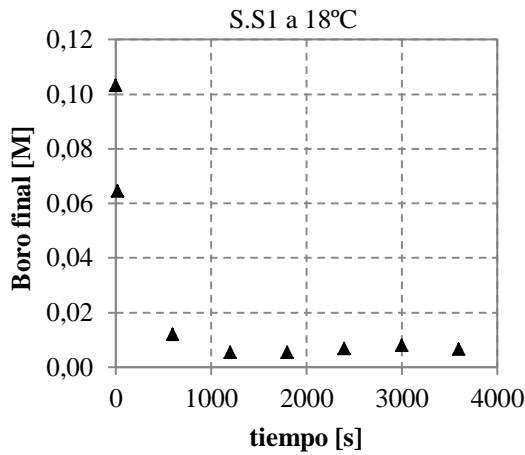


Figura 5. Concentración de boro vs tiempo a 18°C

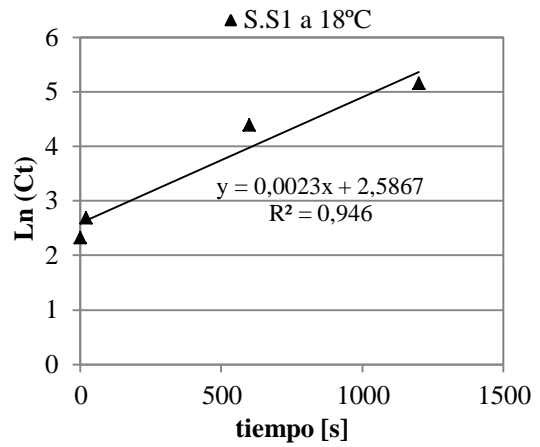


Figura 6. Determinación de la constante cinética

La Energía de Activación de la reacción se calculó en función de la Ecuación de Arrhenius (3), obteniéndose un valor de 114,63 kJ/mol.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Donde A es la constante de Arrhenius, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

Eliminación de boro de una Agua Madre

Se estudió también la cinética de extracción de boro de una agua madre conteniendo 0,601 M de boro. Se procedió de la manera descrita anteriormente. Los resultados se muestran en la Figura 7.

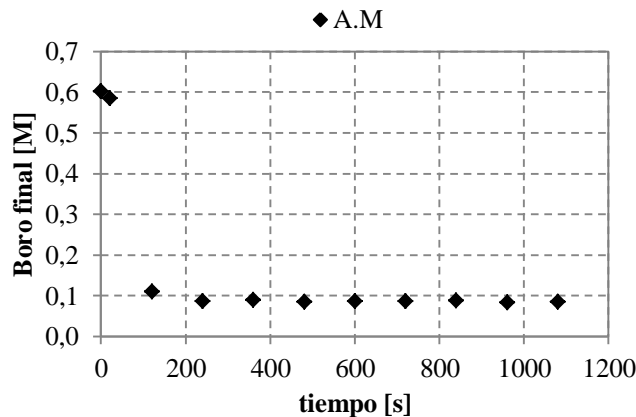


Figura 7: Concentración de boro vs. tiempo en un Agua Madre.

El Agua Madre contiene una gran cantidad de sulfato pero, al igual que en las soluciones sintéticas, alcanza el equilibrio a los 5 minutos. Por comparación puede decirse que el sulfato y el cloruro no influyen sobre el tiempo al cual las soluciones alcanzan el equilibrio. En este caso, la concentración de boro puede considerarse constante frente a la de TMPD, sin

embargo la eliminación de boro obtenida fue superior a la esperada según estequiometría, por lo cual no se determinó el orden ni la constante cinética de la reacción. Este caso debe estudiarse en más detalle para poder determinar fehacientemente el mecanismo de reacción.

CONCLUSIONES

La reacción química entre el TMPD y el H_3BO_3 es muy rápida a 25°C . Independientemente de la concentración inicial de boro las soluciones sintéticas alcanzan el equilibrio transcurridos 5 minutos. El orden de la reacción para todas las soluciones ensayadas se dedujo a partir del tiempo de vida media el cual no difiere entre soluciones sintéticas y la salmuera natural. Este hecho permite decir que la reacción es de pseudo primer orden respecto de la concentración inicial de boro.

Al disminuir la temperatura de 25 a 18°C la velocidad de reacción disminuye alcanzándose el equilibrio a los 20 minutos (concentración inicial de boro igual a $0,098\text{ M}$) por lo que la reacción es muy sensible a la temperatura hecho que se confirma con el alto valor de la energía de activación ($114,63\text{ kJ/mol}$).

Para soluciones con concentraciones iniciales de boro similares se demostró que la presencia de otros iones aumenta el tiempo al cual se alcanza el equilibrio obteniéndose una menor constante cinética. Por otro lado, la presencia de iones favorece la eliminación de boro. Se constató también que iones tales como Cl^- , Na^+ y SO_4^{2-} no influyen sobre la cinética de reacción.

Del estudio cinético del Agua Madre se pudo observar que cuando la concentración de boro es aproximadamente un 60% superior a la concentración de TMPD la reacción ya no sería en relación 1:1. Este cambio en la cinética de la reacción será estudiado en más detalle en trabajos posteriores.

REFERENCIAS

1. Itakura Takeshi, Sasai Ryo, Itoh Hideaki. "Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization". *Water Research*, 39, 2543-2548. 2005.
2. Bottomly Dennis J., Clark Ian D. "Potassium and boron co-depletion in Canadian Shield brines: evidence for diagenetic interactions between marine brines and basin sediments". *Chemical Geology*, 203, 225– 236. 2004.
3. Rajakovic Lj. V., Ristic M. Dj. "Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds". *Carbon*, 34, 769-774. 1996.
4. Ceylan Clerik Z., Can B.Z., Muthar Kocakerim M. "Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid". *Journal of Hazardous Materials*, 152, 415–422. 2008.
5. Yonglan Xu, Jia-Qian Jiang. "Technologies for Boron Removal". *Industrial Engineering Chemical Research*, 47, 16-24. 2008.
6. Valdez S., Orce A., Flores H., Junco P. "Extracción de boro con Trimetalpentanodiol". XII Jornadas de Tratamiento de Minerales, Octubre 2014, San Luis.
7. Valdez S., Orce A., Flores H. "Extracción líquido-líquido como alternativa para la eliminación de boro de soluciones acuosas". VIII Congreso Argentino de Ingeniería, Agosto 2015, Buenos Aires.

COMPORTAMIENTO DISOLUTIVO DEL ORO EN MEDIO ALCALINO UTILIZANDO TIOUREA DISSOLUTION BEHAVIOR OF GOLD IN ALKALINE MEDIA USING THIOUREA

Vargas C., Navarro P., Reyes R., Pavez-Giani, V.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Avda. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

cristian.vargas@usach.cl

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio teórico y experimental acerca del comportamiento disolutivo del oro en medio alcalino utilizando tiourea (TU), con la finalidad de determinar las condiciones bajo las cuales es factible la disolución de oro en medio tiourea-álcalis.

El estudio termodinámico se realizó mediante especiación química utilizando la metodología de Rojas-Hernández, en conjunto con un estudio electroquímico donde se realizaron barridos de potencial eléctrico en el sentido anódico. Los principales resultados del estudio termodinámico fueron que a pH alcalino predominan el disulfuro de formamidina (DSF) y los compuestos sulfínicos (C.S.); al aumentar la concentración inicial de tiourea a pH alcalino, la presencia del complejo de oro es casi nula para cualquier concentración inicial de TU. Al incluir el sulfito de sodio en el sistema Au-TU, fue posible obtener el complejo Au(I)-TU a pH alcalino, llegando a predominar en un 95,13%.

Los ensayos electroquímicos permitieron comprobar que, en ausencia de sulfito de sodio, la disolución del oro en medio alcalino es muy lenta, pero adicionando sulfito de sodio se evidencian mejoras en la disolución de dicho metal. Por lo tanto, el sulfito de sodio actúa como catalizador en el proceso de disolución de oro y estabilizador de la tiourea.

Palabras Clave: oro, alcalino, tiourea, disolución, sulfito de sodio.

ABSTRACT

This paper presents a theoretical and experimental study on the dissolution behavior of gold in alkaline medium using thiourea (TU) in order to determine the conditions under which the gold dissolution in thiourea-alkaline medium is feasible.

A thermodynamic study was conducted by chemical speciation using the methodology of Rojas-Hernández, in conjunction with an electrochemical study where the electric potential was swept in the anodic direction.

The main results of the thermodynamic study were that prevail the formamidine disulfide (FDS) and the sulfinic compounds (S.C.) at alkaline pH; by increasing the initial concentration of thiourea at alkaline pH, the presence of the gold complex is almost zero for any initial concentration of thiourea. By including sodium sulfite in the gold-thiourea system, it was possible to obtain the Au(I)-TU complex at alkaline pH, with a presence of 95.13%.

Electrochemical tests allowed verify that in the absence of sodium sulfite, the dissolution of gold in alkaline medium is very slow, but adding sodium sulfite improvements are evident in the metal dissolution. Therefore, sodium sulfite catalyzes the gold dissolution and stabilizes the thiourea.

Keywords: gold, alkaline, thiourea, dissolution, sodium sulfite.

INTRODUCCIÓN

El uso de la tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), ha sido ampliamente estudiado principalmente porque la tiourea no es perjudicial para el medioambiente, no tóxica para los seres humanos, y la disolución de oro en soluciones de tiourea es mucho más rápida que en las soluciones de cianuro. La disolución de oro en soluciones de tiourea se reportó por primera vez en 1941 y continuó en 1960 [1]. Se ha informado que el oro se disuelve más eficientemente con tiourea en solución ácida que en solución alcalina. La tiourea es inestable por sobre $\text{pH} = 4,3$ y la degradación de la tiourea también tiene lugar debido a la oxidación. La tiourea se oxida a disulfuro de formamidina, que es un oxidante activo para la disolución del oro. El disulfuro de formamidina se oxida también a cierto número de especies intermedias donde el producto final es el azufre elemental. La formación de azufre elemental causa la pasivación de los metales preciosos y la disolución de ellos tiende a detenerse [2,3].

En la lixiviación de oro con solución ácida de tiourea existe una serie de problemas, tales como un mayor consumo de tiourea durante la re-disolución de oro, corrosión de equipos en solución ácida, baja selectividad de la reacción de lixiviación de oro, procedimientos complicados de regeneración y purificación de los reactivos. Con el fin de superar los inconvenientes anteriores, se ha propuesto la lixiviación de oro con solución alcalina de tiourea y en consecuencia se han llevado a cabo algunos trabajos de investigación [4,5].

Debido a que la lixiviación de oro con solución alcalina de tiourea se encuentra todavía en la etapa de investigación y desarrollo, por ello es necesario realizar un estudio adecuado de los aspectos termodinámicos del sistema Au-TU bajo diferentes condiciones de pH y concentración de ligando, que permitan esclarecer y establecer las condiciones de éxito de la operación. De acuerdo a lo antes mencionado, en este trabajo se realizaron estudios de especiación química y electroquímicos conducentes a lograr un mejor entendimiento del sistema oro-tiourea en ambiente alcalino y establecer las condiciones donde la lixiviación podría ser más favorable.

METODOLOGÍA

Especiación química

Los diagramas de especiación química se construyen con el fin de mostrar la relación de las diferentes especies químicas (tiourea y oro-tiourea), ya sea en función del pH o de la concentración del ligando y establecer el comportamiento de predominancia que éstas tienen en solución. La construcción de dichos diagramas en este estudio se basa en la metodología de Rojas-Hernández [6,7]. Esta metodología considera a las reacciones de formación de complejos, en donde un ion metálico M reacciona con un ligando L para formar el complejo ML . Para estas reacciones se consideran las constantes de equilibrio de formación o de estabilidad. Las constantes de estabilidad utilizadas en la construcción de los diagramas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Constantes de estabilidad para el sistema en estudio.

Metal	Ligando	Reacción de equilibrio	Log K
Au(I)	TU ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)	$2\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = [\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2]_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	-4,3
	TU ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)	$\text{Au}^+ + 2\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = \text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$	23,3

Ensayos electroquímicos

Se realizaron barridos lineales de potencial, desde el potencial de reposo hasta 1.000 mV en el sentido anódico, a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Para determinar el comportamiento electroquímico del oro, se realizaron ensayos bajo diferentes condiciones de: pH ,

concentración de tiourea, presencia y contenido de aditivos. Las soluciones utilizadas fueron preparadas con agua destilada y desionizada, utilizando reactivos de grado analítico.

Para todos los ensayos electroquímicos se utilizó un sistema convencional de tres electrodos, que consistió de un electrodo de trabajo de oro, alambre de platino como contra electrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Las mediciones electroquímicas se realizaron con un Potenciosato/Galvanostato Radiometer modelo PGP-201 controlado por el software Voltmaster 4.0. Todos los valores de potencial en este trabajo serán referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Especiación de la tiourea

Se ha encontrado evidencia experimental que la tiourea se degrada irreversiblemente a disulfuro de formamidina (DSF) y compuestos sulfínicos (C.S.) hasta incluso llegar a azufre elemental como producto final. Para corroborar lo anterior y determinar su estabilidad bajo diferentes condiciones se construyeron los diagramas de especiación para este ligando. En las Figuras 1a y 1b se presentan los diagramas de especiación de la tiourea en función del pH y la concentración de tiourea a pH alcalino.

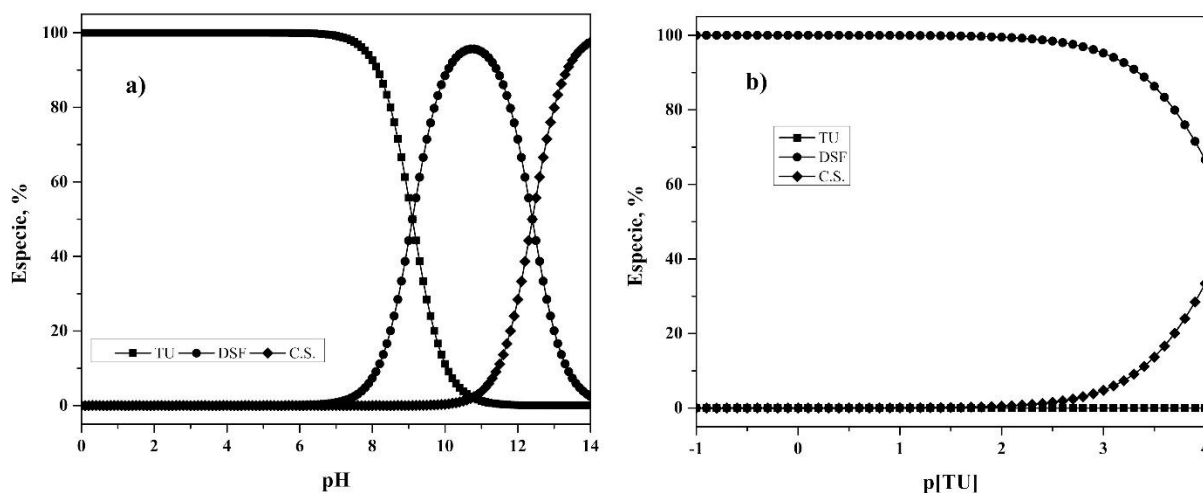


Figura 1. Especiación de la Tiourea a 25°C en función del pH (a) y en función de la concentración de tiourea (b).

Se puede observar que a pH sobre 10, ya no existe tiourea en el sistema, comienza a degradarse el DSF y se hacen predominantes los compuestos sulfínicos, lo cual es mayor a pH 12,5. Además, en la figura 1b es posible observar que a pH alcalino el DSF predomina hasta $p[\text{TU}] = 2,3$. A medida que se reduce la concentración de tiourea inicial disminuye la presencia de DSF, dando lugar a un aumento en la presencia de los compuestos sulfínicos. Además, se puede corroborar que a pH alcalino no hay presencia de tiourea en el sistema.

Especiación Sistema Au(I)-TU

El oro puede formar sólo un complejo con la tiourea, que es $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$. El comportamiento del sistema Au-TU en función del pH y de la concentración de tiourea, se muestra en las Figuras 2a y 2b. El complejo Au-TU predomina hasta un pH 8,8; desde este valor hasta cerca de 12,4 predomina el DSF. A partir de pH 12,4 disminuye la presencia de DSF y se hacen predominantes los compuestos sulfínicos y no se registra presencia del complejo Au-Tu en el sistema.

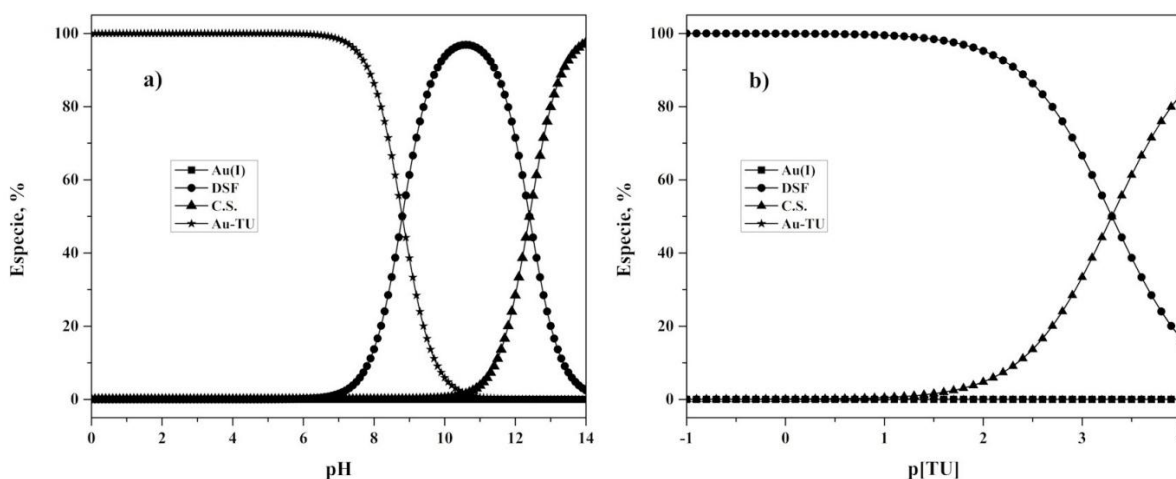


Figura 2. Especiación del Sistema Au-Tiourea a 25°C en función del pH (a) y en función de la concentración de tiourea (b).

En la Figura 2b es posible observar que a pH alcalino la presencia de Au(I) y del complejo Au-TU es casi imperceptible en todo el rango de p[TU], siendo el DSF el compuesto que predomina desde altas concentraciones de tiourea ($p[\text{TU}] = -1,0$) hasta $p[\text{TU}] = 3,3$, punto donde ocurre el intercambio de predominancia, comenzando a ser preponderantes los compuestos sulfínicos en desmedro del DSF.

También, se estudió el comportamiento de este sistema en presencia de sulfito de sodio. Este compuesto estabiliza la tiourea en todo el rango de pH, por lo que es muy importante en la estabilidad del complejo Au-TU. En la Figura 3 se muestran los diagramas de especiación para el sistema Au-tiourea-sulfito de sodio.

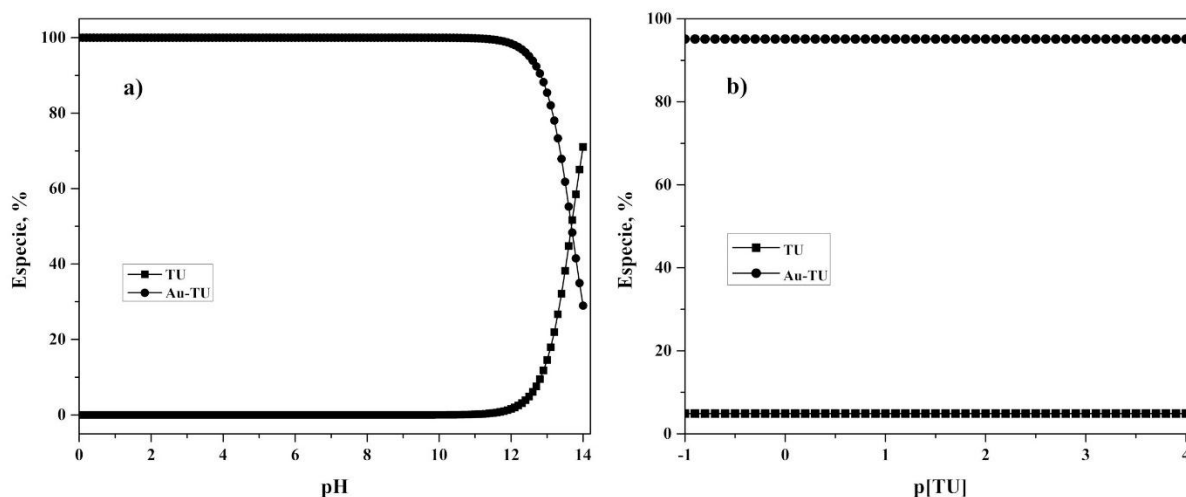


Figura 3. Especiación del Sistema Au-Tiourea-Sulfito de sodio a 25°C en función del pH (a) y en función de la concentración de tiourea (b).

Se puede observar que el complejo Au-TU predomina hasta pH 13,7. A pH mayor a 13,7 la tiourea comienza a predominar; su presencia se debe a la acción estabilizadora del sulfito, impidiendo su oxidación irreversible. La Figura 3b muestra que a medida que se incrementa la concentración de tiourea, la especie predominante siempre es el complejo Au-TU.

Comportamiento electroquímico del sistema Au-TU

En las Figuras 4a y 4b se presenta el comportamiento electroquímico del oro en función del

pH (0,1 M de tiourea y 25°C) y de la concentración de tiourea (pH = 12,5 y 25°C).

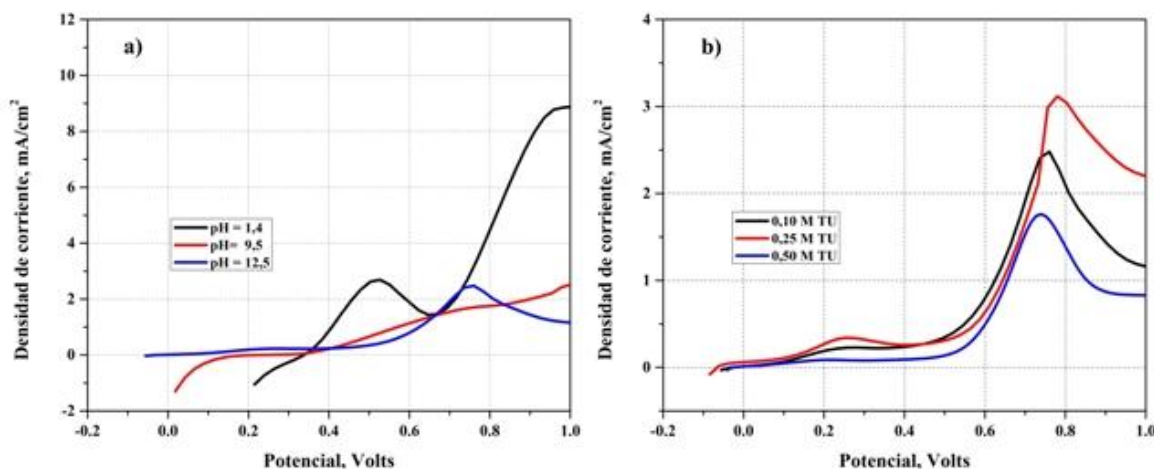


Figura 4. Curvas de polarización lineal para un electrodo de oro en función del pH (a) y de la concentración de tiourea (b).

Se puede observar que en el sistema Au-TU, a pH ácido (1,4) se evidencian dos picos o singularidades, que señalan la ocurrencia de alguna transformación en el sistema. El primer pico (0,52 V) correspondería a la formación del complejo Au-TU mientras que el segundo pico (0,95 V) evidenciaría la transformación de TU a DSF. Para el pH 9,5 no se observa ninguna singularidad, no así para el pH 12,5 donde se logra observar el pico de la reacción de formación de DSF (0,76 V). Se observa, además, una mayor actividad electroquímica en condiciones ácidas (pH = 1,4) que a pH's más alcalinos (9,5 y 12,5) y, a pH 12,5 no es posible observar la singularidad típica que señala la formación del complejo Au-TU, corroborando lo previamente evidenciado por la especiación química. Al comparar las curvas mostradas en la Figura 4b, se observa que para todas las concentraciones de tiourea en estudio las singularidades ocurren a potenciales similares, por lo que la variación en la concentración de tiourea a pH 12,5 no influye en el potencial al cual ocurren las transformaciones químicas del sistema.

También, se determinó el efecto de la presencia de aditivos en el comportamiento electroquímico del oro en un medio alcalino con tiourea. La Figura 5a evidencia que la presencia de sulfito de sodio aumenta visiblemente la actividad electroquímica del oro, comparativamente a las otras soluciones estudiadas. Luego, el sulfito de sodio permite obtener el complejo Au-TU definiendo una condición importante en la utilización de tiourea para lixiviar oro en medio alcalino. La Figura 5b muestra que la disolución de oro aumenta a medida que aumenta la presencia de sulfito de sodio.

CONCLUSIONES

Los estudios de especiación realizados en este trabajo permitieron establecer que independiente de la concentración de tiourea y en medio alcalino, la tiourea no es predominante en el sistema, debido a que se descompone irreversiblemente hasta formar compuestos sulfínicos. Esto conduce a que no haya tiourea disponible para acomplejar al oro, por ello en condiciones alcalinas y para cualquier concentración de tiourea no es posible obtener el complejo Au-TU como especie predominante. Sin embargo, la adición de sulfito de sodio estabiliza la tiourea permitiendo la predominancia del complejo Au-TU en medio alcalino.

Los estudios electroquímicos evidenciaron diferentes picos de corriente a determinados

valores de potencial, que representan las transformaciones que sufren las especies presentes en el sistema. En medio alcalino no se evidenció la formación del complejo Au-TU. La concentración de tiourea no influye en el potencial al cual ocurren las singularidades, no obstante, una mayor concentración de tiourea no implica una mayor velocidad de disolución. La adición de sulfito de sodio a la solución de tiourea permitió evidenciar en forma clara el pico de formación del complejo Au-TU, incrementa en gran medida la corriente anódica del electrodo de oro, acelerando su disolución.

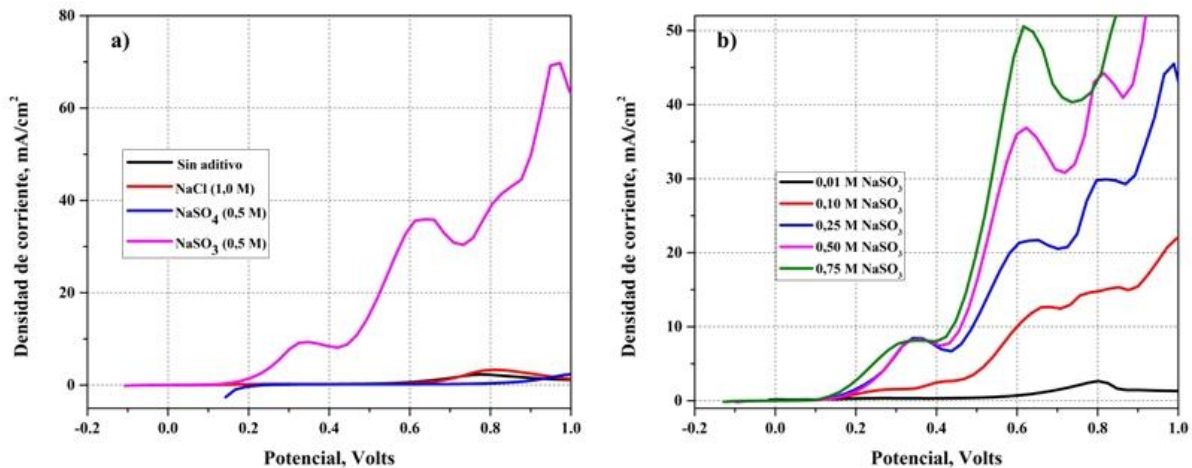


Figura 5. Curvas de polarización lineal para un electrodo de oro en presencia de diferentes aditivos(a) y de la concentración de sulfito de sodio (b).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Santiago de Chile (DICYT) por el patrocinio otorgado a través del proyecto N° 051314VR.

REFERENCIAS

1. J. Lin, J. Huarng. "Electrochemical stripping of gold from Au-Ni-Cu electronic connector scrap in an aqueous solution of thiourea". *Journal of the Applied Electrochemistry*. 24, 157-165, 1994.
2. T. Groenewald. "The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea". *Hydrometallurgy*. 1, 277-290, 1976.
3. R. Schulze. "New aspects in thiourea leaching of precious metals". *JOM*. 36, 62-65, 1984.
4. C. Zhang, L. Chai, H. Zhong, O. Masazumi, I. Ryoichi. "Selective dissolution of gold in an alkaline thiourea solution by electrolysis". *Journal of Central South University of Technology*. 4, 73-78, 1997.
5. W. Dawei, C. Liyuan, I. Ryoichi, O. Masazumi. "Gold leaching in an alkaline thiourea solution". *Journal of the Electrochemical Society*. 146, 559-563, 1999.
6. A. Rojas-Hernández, M. Ramírez, J. Ibáñez, I. González. "Construction of multicomponent pourbaix diagrams using generalized species". *Journal of the Electrochemical Society*. 138, 365-371, 1991.
7. A. Rojas-Hernández, M. Ramírez, I. González, J. Ibáñez. "Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry: Dismutation Processes in Two-Component Systems (M-L)". *Journal of Chemical Education*. 72, 1099-1105, 1995.

EXTRACCIÓN DE POTASIO A PARTIR DE MUSCOVITA MEDIANTE CLORACIÓN CON CaCl_2 **POTASSIUM EXTRACTION FROM MUSCOVITE USING CHLORINATION ROASTING WITH CaCl_2**

Barbosa, L.¹, Orosco P.¹, Ruiz M.¹, González J.^{1,2}, Ojeda M.¹

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, INTEQUI-CONICET-UNSL, Chacabuco N° 917, 5700, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, FCEN-UNCuyo, Padre Jorge Contreras N° 1700, Parque General San Martín, 5500, Argentina.
lbarbosa@unsl.edu.ar.

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó la extracción de potasio, como KCl, de una muscovita proveniente de la provincia de San Luis, mediante la cloración del mineral empleando CaCl_2 como agente clorante. Se realizaron ensayos isotérmicos de cloración de la mezcla mineral/ CaCl_2 durante 30 min en un flujo de N_2 (50 ml/min). Se estudió la influencia de la temperatura y la relación mineral/ CaCl_2 sobre la extracción de potasio. Los reactivos y los productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los resultados experimentales mostraron que la extracción de potasio comienza a partir de los 700 °C y aumenta con el incremento de la temperatura. Además se observó que la relación muscovita/ CaCl_2 afectó significativamente la extracción. Los productos de reacción detectados fueron cloruro de potasio, anortita, silimanita y sílice. El análisis de los datos experimentales indican que las condiciones óptimas del proceso de extracción fueron las siguientes: relación muscovita/ CaCl_2 de 67/33 % p/p y temperatura de calcinación de 900 °C.

Palabras Clave: potasio, muscovita, extracción, cloración, cloruro de calcio.

ABSTRACT

In the present study, the extraction of potassium as KCl from a muscovite ore, from the province of San Luis, by chlorination roasting of the mineral using CaCl_2 as chlorinating agent was investigated. Isothermal chlorination tests were carried out on the mixture mineral/ CaCl_2 with duration of 30 min in N_2 flow (50 ml/min). The effects of the calcination temperature and mass ratio of muscovite to CaCl_2 were studied. The reactants and roasted materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP). The results showed that the potassium extraction starts at 700 °C and increases with temperature. Further, the mass ratio muscovite/ CaCl_2 had a strong effect on the extraction. Potassium chloride, anorthite, sillimanite, and silica were identified as products of the reaction. The analysis of the experimental data showed that the optimal operating conditions were as follows: muscovite/ CaCl_2 ratio of 67/33% w/w and calcination temperature of 900 °C.

Keywords: potassium, muscovite, extraction, chlorination, calcium chloride.

INTRODUCCIÓN

El cloruro de potasio es el compuesto de potasio más usado en la agricultura a nivel mundial. En Argentina los fertilizantes de potasio son empleados en la producción de frutas, cítricos, tabaco y arroz entre otros. La mayor parte del consumo actual (95.000 t) es importado [1]. Sin embargo, existen recursos naturales en Argentina que podrían aprovecharse para la extracción de potasio y la producción de fertilizantes que abastezcan la demanda local. El mineral muscovita, con un contenido relativamente alto de potasio, es abundante en las provincias de San Luis, Córdoba, Tucumán, Catamarca y San Juan.

La muscovita es un filosilicato con una composición ideal de $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$. El K^+ entre las capas de muscovita compensa la ausencia de carga positiva causada por la sustitución de Al y Si en el tetraedro O-Si. El entorno electronegativo de las capas intermedias genera una unión fuerte con los iones K^+ [2]. Además, debido a su estructura dioctaédrica, la muscovita es resistente a la extracción de potasio [3].

Los métodos estudiados recientemente para la extracción de potasio a partir de silicatos pueden dividirse en dos categorías: los procesos húmedos y secos. En el caso de la muscovita, los procesos húmedos incluyen: el método de intercambio iónico usando ion bario como agente de intercambio de potasio y ácido clorhídrico como motivador obteniéndose un máximo de extracción de potasio del 29% [4]; el método de lixiviación ácida a presión empleando una disolución de H_2SO_4 con un porcentaje de extracción del 85% [5] y el método de lixiviación alcalina a presión usando una disolución de NaOH con una extracción de potasio por encima del 85% (previamente la muestra mineral debe calcinarse a 900 °C) [6]. Estos métodos húmedos tienen la ventaja de una alta extracción de potasio a temperaturas relativamente bajas, sin embargo presentan desventajas tales como la generación de residuos líquidos y sólidos y tiempos de reacción prolongados.

Por otro lado, los procesos secos consisten principalmente en la calcinación del mineral en presencia de uno o más aditivos que contengan sodio y calcio (carbonato de sodio, sulfato de sodio, cloruro de sodio, carbonato de calcio, yeso y cloruro de calcio) a altas temperaturas. Los procesos secos han sido aplicados a la extracción de potasio a partir de feldespatos, pero no han sido estudiados para el caso de la muscovita [7-11]. En dos trabajos recientes se ha investigado la calcinación a 900 °C con cloruro de calcio de dos tipos de feldespatos; sienita nefelínica [10] y feldespato potásico [11]. En el primer caso se obtuvo una extracción de potasio del 99% con un tiempo de reacción de 30 min y en el segundo una extracción del 91% y un tiempo de reacción de 40 min. Es decir, que a través de la calcinación en presencia de CaCl_2 se obtienen altos porcentajes de extracción de potasio en tiempos cortos.

Teniendo en cuenta la información anteriormente expuesta, en este trabajo se investigó sistemáticamente la reacción de cloración de muscovita con cloruro de calcio usando varias técnicas de caracterización para determinar los efectos de la temperatura de calcinación y la relación másica muscovita/ CaCl_2 sobre la extracción de potasio.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

La muestra mineral usada en este estudio fue muscovita extraída de depósitos situados en la provincia de San Luis, Argentina. Los resultados del análisis químico de la muestra mineral están dados en la Tabla 1. El difractograma de la muestra mineral (Figura 1) indica que está compuesta por las fases muscovita-3\ITTRG ($(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (JCPDS 00-007-0042) y piropero $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (JCPDS 01-089-8918) en menor medida. El mineral fue molido en un molino de anillos y luego tamizado obteniéndose una distribución de tamaño entre 32 y 300 μm .

Se usó cloruro de calcio dihidratado de una pureza del 99% (Mallinckrodt Chemical Works) como agente clorante. El gas usado en los ensayos de cloración fue nitrógeno 99,99% (Air Liquid, Argentina).

Tabla 1. Composición química de la muestra mineral

Composición	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Rb ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	Cs ₂ O
Contenido (% p/p)	45,83	36,81	10,20	1,49	5,04	0,26	0,19	0,10	0,06	0,006

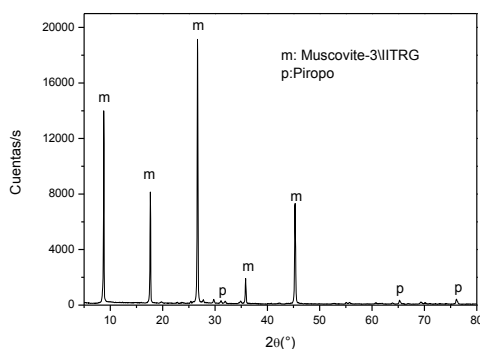


Figura 1. Diffractograma de la muestra mineral.

Equipamiento

Los ensayos de calcinación se llevaron a cabo en un reactor compuesto por un tubo de cuarzo colocado en un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura. La muestra fue contenida en un crisol de cuarzo que luego fue colocado dentro del reactor. Se usó una balanza analítica (Mettler Toledo AB204-S/FACT) para medir la masa de la muestra antes y después de cada experimento.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un equipo Rigaku D-Max IIIC con Cu K α , operado a 35 kV y 30 mA.

La composición química de la muestra de muscovita y de los residuos de cloración se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un equipo Philips PW 1400. Las concentraciones de K y Ca en el líquido de filtrado se determinaron mediante un espectrómetro secuencial ICP-OES (BAIRD ICP2070).

El comportamiento térmico de las mezclas muscovita/CaCl₂ se estudió mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/DTA) en un analizador simultáneo Shimadzu DTG-60.

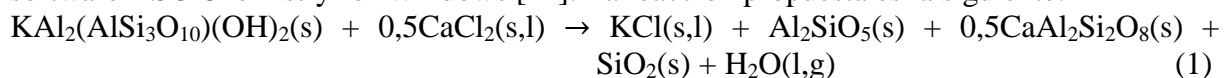
Procedimiento

Las proporciones estudiadas de la mezcla muscovita/CaCl₂ fueron 80/20, 67/33, y 50/50 %p/p, denominadas de aquí en adelante: 80/20, 67/33 y 50/50, respectivamente. Se pesó aproximadamente 500 mg de la mezcla, se introdujo al reactor, se hizo circular una corriente de 50 cc/min de N₂ y finalmente se inició el calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura establecida para el ensayo se mantuvo la muestra dentro del reactor en atmósfera de N₂ (50 cc/min) durante 30 min. El residuo de cloración obtenido se extrajo del reactor y se enfrió en un desecador. Se pesó la masa del residuo y luego fue lavado con agua a 70 °C y filtrado. El líquido de filtrado se recogió en un matraz aforado de 100 ml, se llevó a volumen y se determinó la concentración de K y Ca por ICP-OES. El residuo de filtración se secó a 70 °C durante una noche. Se registró el peso del residuo seco el cual fue analizado por DRX y FRX. Con los datos de concentración de K obtenidos por FRX y los datos de masa de la muestra y del residuo se calculó la conversión de la reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Análisis termodinámico

El análisis termodinámico para la cloración de la muscovita con CaCl_2 se realizó usando el software HSC Chemistry for Windows [12]. La reacción propuesta es la siguiente:



El cambio de energía libre por mol de mineral para la reacción de cloración propuesta se muestra en la Figura 2.

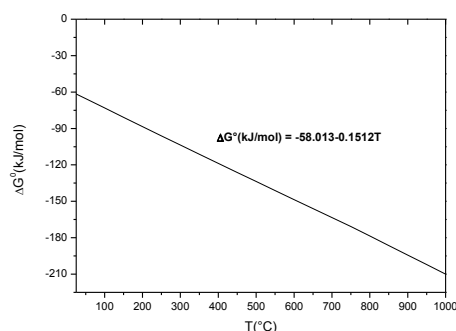


Figura 2. Cambio de energía libre de la reacción de cloración de muscovita con CaCl_2 .

Se puede observar que la cloración del potasio contenido en la estructura de muscovita es factible en todo el rango de temperatura estudiado. Los productos de la reacción son KCl , que puede estar en estado líquido o sólido dependiendo, de la temperatura de cloración, Al_2SiO_5 (silimanita), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita) y SiO_2 . La presencia de H_2O como producto de la reacción global se debe al proceso de deshidroxilación de la muscovita, mediante el cual los grupos hidroxilos se condensan y se liberan como moléculas de agua [13].

Ensayos no isotérmicos e isotérmicos

Para estudiar los fenómenos que tienen lugar durante la calcinación de las mezclas con diferentes composiciones de muscovita y CaCl_2 se llevaron a cabo ensayos TG-DTA. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 3.

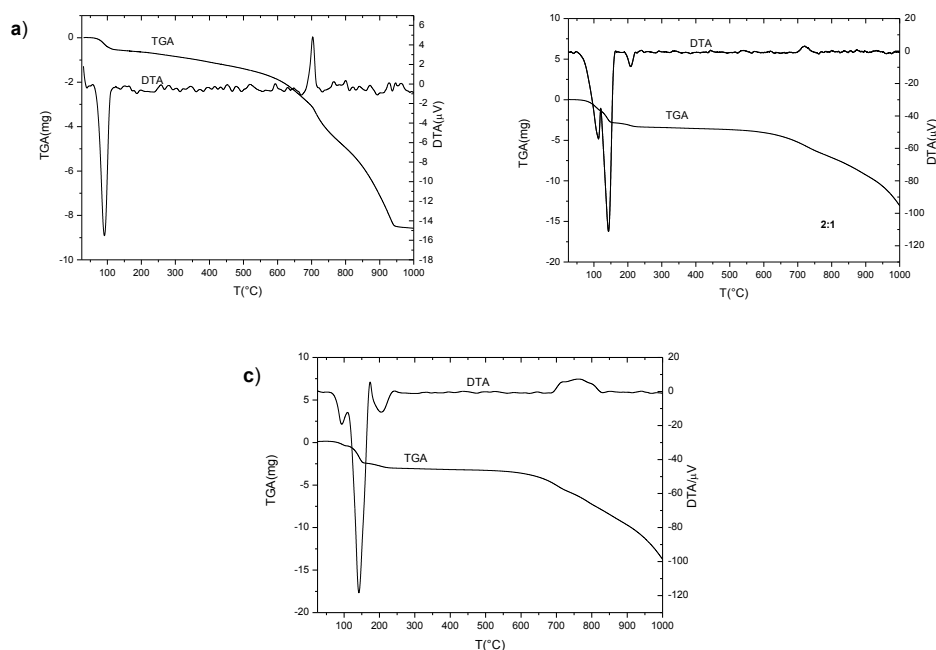


Figura 3. Curvas TG-DTA de las mezclas muscovita/ CaCl_2 : a) 80/20; b) 67/33; c) 50/50.

En las curvas TG se pueden observar, para las tres mezclas, tres picos endotérmicos por debajo de 200 °C. Estos pueden asociarse a la liberación de agua adsorbida por el CaCl₂ durante la manipulación de la muestra. En las curvas DTA alrededor de los 700 °C se observa que todas las mezclas presentan un pico exotérmico, los cuales difieren entre sí. Este resultado concuerda con la ecuación propuesta para la reacción de cloración ya que el valor de entalpía de la reacción (1) a 700 °C es -19,8 kJ/mol [11]. Para interpretar la diferencia entre los picos exotérmicos se realizaron ensayos de cloración a 700 °C y se analizaron mediante DRX los residuos lavados y secados.

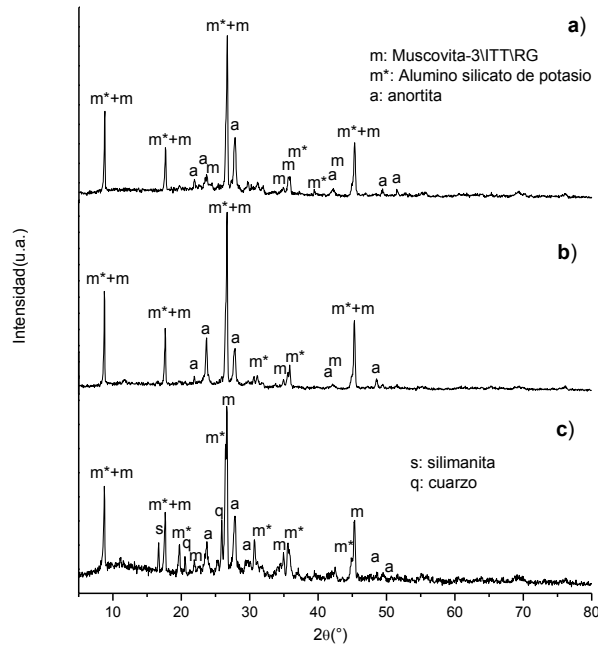


Figura 4. Difractograma de los residuos de la cloración a 700 °C de las tres mezclas: a) 80/20, b) 67/33 y c) 50/50.

De acuerdo a las Figuras 4a-c, se detectó para las tres mezclas la presencia muscovita-3\ITT\RG, una fase de aluminio silicato de potasio (KAl₃Si₃O₁₁) que corresponde a la muscovita deshidroxilada y la anortita (CaAl₂Si₂O₈). Por lo tanto, se puede deducir que las reacciones de deshidroxilación y cloración ocurren simultáneamente y que la presencia de fases que contienen potasio indica que en tales condiciones la extracción es incompleta. De la Figura 4c se observa que además de las fases antes mencionadas, se detecta la presencia de silimanita (Al₂SiO₅) y cuarzo (SiO₂) lo que explica la diferencias observadas en las curvas DTA para la mezcla 50/50.

Para establecer la temperatura y composición óptimas del proceso de extracción se realizaron ensayos isotérmicos de cloración de las tres mezclas, y se determinaron los valores de conversión de potasio. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de extracción de potasio (expresado como K₂O equivalente).

Temperatura (°C)	Conversión (%)		
	80/20	67/33	50/50
700	20,4	34,9	34,4
800	20,1	54,4	80,4
900	38,4	95,6	97,2

Los datos de esta tabla señalan que la temperatura y la composición de la mezcla afectan significativamente la extracción de potasio. Se obtienen conversiones altas a 900 °C para las muestras 67/33 y 50/50. La pureza del KCl obtenido, la cual fue determinada mediante ICP, es del 90,1% para la muestra 67/33 y del 43,1% para la muestra 50/50. El producto obtenido a partir de la muestra 50/50 se encuentra altamente impurificado con el CaCl₂ que queda sin reaccionar. Por lo tanto, la proporción óptima de la mezcla muscovita/CaCl₂ es 67/33 % p/p.

CONCLUSIONES

La extracción de potasio de muscovita mediante proceso de cloración con cloruro de calcio es favorecida por el incremento de la concentración de CaCl₂ y de la temperatura. Las condiciones óptimas del proceso son: 900 °C y una relación muscovita/CaCl₂ de 67/33 % p/p, condiciones a partir de las cuales se logra una extracción del 95,6% de K₂O equivalente y una pureza de KCl del 90,1%.

REFERENCIAS

1. www.fertilizar.org.ar, visitada el 16-06-2016.
2. A. Juo, J. White. "Orientation of the dipole moments of hydroxyl groups in oxidized and unoxidized biotite". *Science*. 165 (3895), 804-805. 1969.
3. P. Dreher, E. Niederbudde. "Potassium release from micas and characterization of the alteration products". *Clay Minerals*. 29 (1), 77-85. 1994.
4. P. Meng, Z. Huang, Z. Li, M. Hu, C. Chen, R. Chi. "Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method". *International Journal of Mineral Processing*. 142, 107-112. 2015.
5. X. Nan-Nan, Z. Yi-Min, L. Tao, and H. Jing. "Study of the dissolution behavior of muscovite in stone coal by oxygen pressure acid leaching". *Metallurgical and Materials Transactions B*. 47B, 694-701. 2016.
6. Companhia Vale Do Rio Doce. "A process for recovery of potassium values contained in verdetes slates". Publication number WO2007137381 A1.
7. Q. Peng, L. Peng, X. Zou, C. Huang. "Study on the extracting potassium from potash feldspar ores with calcium chloride". *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*. 17 (2), 185-189. 2003.
8. X. Han, W. Yao, B. Hu, Z. Deng. "Extraction of potassium from potash feldspar by ion exchange. *Chinese Journal of Applied Chemistry*. 20 (4), 373-375. 2003.
9. H. Xie, Y. Wang, Y. Ju, B. Liang, J. Zhu, R. Zhang, L. Xie, T. Liu, X. Zhou, H. Zeng, C. Li, H. Lu. Simultaneous mineralization of CO₂ and recovery of soluble potassium using earth-abundant potassium feldspar. *Chinese Science Bulletin*. 58 (1), 128-132. 2013.
10. L. Ye, H. Yue, Y. Wang, H. Sheng, B. Yuan, L. Lv, C. Li, B. Liang, J. Zhu, H. Xie. "CO₂ mineralization of activated K-feldspar + CaCl₂ slag to fix carbon and produce soluble potash salt. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53 (26), 10557-10565. 2014.
11. S. Jena, N. Dhawan, D. Rao, P. Misra, B. Mishra, B. Das. "Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite". *International Journal of Mineral Processing*. 133, 13-22. 2014.
12. HSC Chemistry for Windows, Version 5.1, Outokumpu Research, Finland 2002.
13. S. Guggenheim, Y. Chang, A. Koster van Groos. "Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies. *American Mineralogist*. 72, 537-550. 1987.

PROCESO ALTERNATIVO DE EXTRACCIÓN DE LITIO A PARTIR α -ESPODUMENO CON CaO

ALTERNATIVE EXTRACTION PROCESS OF LITHIUM FROM α -SPODUMENE WITH CaO

Paulo A. Braga¹, Silvia Franca¹, Mario H. Rodriguez² y Gustavo D. Rosales²

1 Centro de Tecnología Mineral (CETEM). Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro - RJ, 21941-908, Brasil.

2 Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

Correo electrónico: gd_rosales@hotmail.com

RESUMEN

Hay dos vías principales para la obtención de carbonato de litio e hidróxido de litio, la digestión ácida y la digestión alcalina. En la primera se hace la sulfatación el mineral en su fase beta con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura superior a 250°C y después lixivía con agua. El sulfato de litio obtenido es convertido a carbonato de litio. En el proceso alcalino el concentrado mineral es tratado con piedra caliza a 1050°C, obteniéndose aluminato de litio, el cual luego se hidroliza para obtener hidróxido de litio. Actualmente, en Brasil, sólo se utiliza la vía ácida.

En los últimos tiempos ha despertado gran interés el proceso alcalino ya que puede proporcionar ventajas en el proceso de producción, especialmente en la sustitución de insumos caros tales como el ácido sulfúrico y carbonato de sodio por piedra caliza o cal hidratada, ambos producidos en Brasil. Además por esta vía se produce hidróxido de litio directamente, el compuesto de litio con mayor demanda en la industria brasilera.

El objetivo de este estudio es evaluar una nueva ruta tecnológica para la producción directa de hidróxido de litio, a partir de un concentrado espodumeno con contenido de 5,5% óxido de litio mediante activación mecánica y calcinación del mineral con óxido de calcio.

Palabras Clave: carbonato de litio, hidróxido de litio, α -espodumeno, pirometalurgia, activación mecánica.

ABSTRACT

There are two main routes for obtaining lithium carbonate and lithium hydroxide from mineral concentrates: the acid digestion and alkaline digestion. In the former, the ore in beta phase is sulphated with sulphuric acid and leached at temperature above 250°C. The lithium sulphate obtained is converted to lithium carbonate. In the latter, the ore concentrate is treated with limestone at 1,040°C to produce lithium aluminate, which is then hydrolyzed to obtain lithium hydroxide. In Brazil, only the acid process is being used in the industry, although the lithium hydroxide is the most important demanded product in the domestic market, used in the manufacture of automotive lubricants. Recently the alkaline process rises interest because it can provide advantages in the production process, especially in the replacement of expensive reagent, such as sulphuric acid and soda ash, by limestone or hydrated lime, both produced in Brazil and lower costs. Besides, the lithium hydroxide is the main product in this route. The objective of this study is to evaluate a new technological route for the direct production of lithium hydroxide from

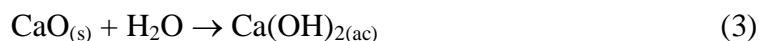
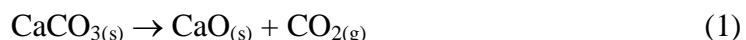
a concentrated spodumene containing 5.5% lithium oxide by mechanical activation with calcium oxide and calcination.

Keywords: lithium carbonate and hydroxide; α -spodumene; pyrometallurgical; mechanical activation.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el compuesto de litio más utilizado industrialmente es el carbonato de litio (Li_2CO_3) sin embargo el hidróxido de litio (LiOH) viene ganando importancia en el mercado mundial del litio. La producción de baterías ión litio creció un 20% por año en el período 2000-2011 y está previsto un crecimiento de 30% anual de la demanda de LiOH grado batería para el año 2020. Esto es debido a que el LiOH es la materia prima más requerida para la fabricación de cátodos de baterías del tipo LFP (LiFePO_4). Este tipo de baterías tiene una mejor densidad de carga, mayor ciclo de vida y una mayor seguridad que las baterías del tipo (LiCoO_2) [1]. En Brasil el LiOH es utilizado mayoritariamente en la fabricación de grasas y lubricantes de automotores de alto desempeño [2].

Uno de los procesos industriales utilizados para producir LiOH es el proceso alcalino, donde se realiza la calcinación del mineral α -espodumeno con piedra caliza (CaCO_3) en una relación 1:4 y una temperatura de 1.050°C . La adición de caliza al mineral y el tratamiento térmico de la mezcla, permite la formación de un silicato de calcio ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) estable y la liberación del óxido de litio como un aluminato soluble (LiAlO_2). Posteriormente, el Li puede recuperarse mediante lixiviación con agua. Las reacciones que intervienen en el proceso son las siguientes [3]:



El porcentaje máximo de recuperación de Li de este proceso es del 64% [5]. Uno de los principales inconvenientes que presenta es la gran cantidad de CaCO_3 que debe utilizarse para reaccionar con el mineral debido a que la relación α -espodumeno-mineral es 1:4. Esto implica un costo energético elevado en la etapa de calcinación y un aumento en el valor final del Li_2CO_3 producido comparado con el proceso que utiliza H_2SO_4 .

Kotsupalo y colaboradores estudiaron la activación mecánica del mineral α -espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) en un molino de bolas del tipo planetario [6]. Este mineral posee una estructura monoclinica del tipo piroxeno (resistente al ataque químico) que consiste en cadenas de SiO_3 unidas a través de iones Al^{3+} , donde el balance de cargas positivas lo proveen los iones Li^+ [3]. A temperaturas superiores a 1000°C , la fase natural α -espodumeno sufre un cambio irreversible a la fase β -espodumeno [4]. Estos autores encontraron que luego de 10 min de molienda del mineral, comienza a desaparecer la estructura α debido a la rotura de los enlaces Li-O y Al-O, produciéndose la amorfización completa del mismo a los 30 min de molienda. Además, la activación mecánica permitió disminuir la temperatura de transición de la fase α a la β a un valor de 900°C [6].

Estos resultados llevaron a proponer una serie de reformas en el proceso alcalino que permitieran mejorar los porcentajes de extracción y a la vez disminuir la cantidad de reactivo utilizado para

reaccionar con el mineral. De esta manera el objetivo de este trabajo es proponer una vía tecnológica para la producción de LiOH por la vía alcalina que mejore los valores de recuperación alcanzados por los procesos extractivos actuales, mediante activación mecánica y calcinación con CaO.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó como muestra un concentrado de espodumeno con un contenido del 5,5% en Li₂O, proveniente de la región del valle de Jequitinhonha, Araçuaí, Mina Gerais, Brasil.

Como fuente de calcio se utilizó cal viva (CaO) de grado técnico.

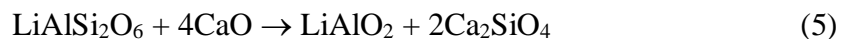
La molienda de la mezcla espodumeno-CaO fue realizada en un molino de barras de acero inoxidable con capacidad para 1 Kg de material. Luego la mezcla obtenida fue empastillada en una prensa FLUXANA (Vaneox Technology) automática con capacidad para 40 t.

Procedimiento

Los ensayos de extracción fueron realizados a escala laboratorio. Para los ensayos experimentales se realizaron mezclas de α -espodumeno/CaO en el molino de barras de acero inoxidable durante 4 horas. Las mezclas obtenidas del proceso de activación mecánica fueron empastilladas en una prensa a una presión de 2.486 kgf/m² para favorecer el contacto entre los reactivos. Luego las pastillas fueron colocada en un crisol de alumina y calcinadas en una mufla con control de temperatura a 1050°C durante 30 min. A continuación, el calcinado fue pulverizado en un mortero manual durante 5 minutos y lixiviado una hora con agua destilada a 95°C en un reactor de vidrio con agitación continua, y finalmente filtrado para su análisis.

El seguimiento de la reacción de extracción fue por medio de las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y fotometría de llama.

La utilización de CaO en el proceso extractivo fue seguida de acuerdo a la siguiente reacción:



De acuerdo a la reacción 1 la cantidad necesaria de CaO para reaccionar en su totalidad con el α -espodumeno responde a una relación 1:1,5. Este resultado disminuye notoriamente la cantidad que requiere el proceso con CaCO₃ (1:3).

El área superficial de los sólidos fue determinada usando un equipo Gemini V a la temperatura del nitrógeno líquido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Caracterización química y mineralógica

En la Tabla 1 y Figura 1 se muestran la composición química del concentrado de espodumeno y el difractograma del mineral sin calcinar (α -espodumeno) respectivamente.

Tabla 1. Composición química del concentrado de espodumeno (% p/p)

Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	PF
5,50	23,3	56,8	1,07	0,04	0,17	1,40	0,79	0,65	0,14	9,8

Los resultados del análisis químico y mineralógico (Figura 1) muestran la presencia del mineral en su fase alfa, acompañado de cuarzo, microclino, albita y muscovita como ganga.

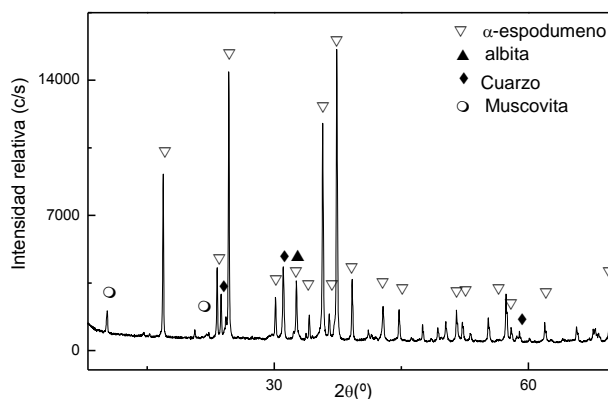


Figura 1. DRX del mineral sin calcinar

Ensayos de activación mecánica

La Figura 2 muestra la distribución del tamaño de partícula de una muestra patrón y de la muestra obtenida por activación mecánica (molienda 4 horas)

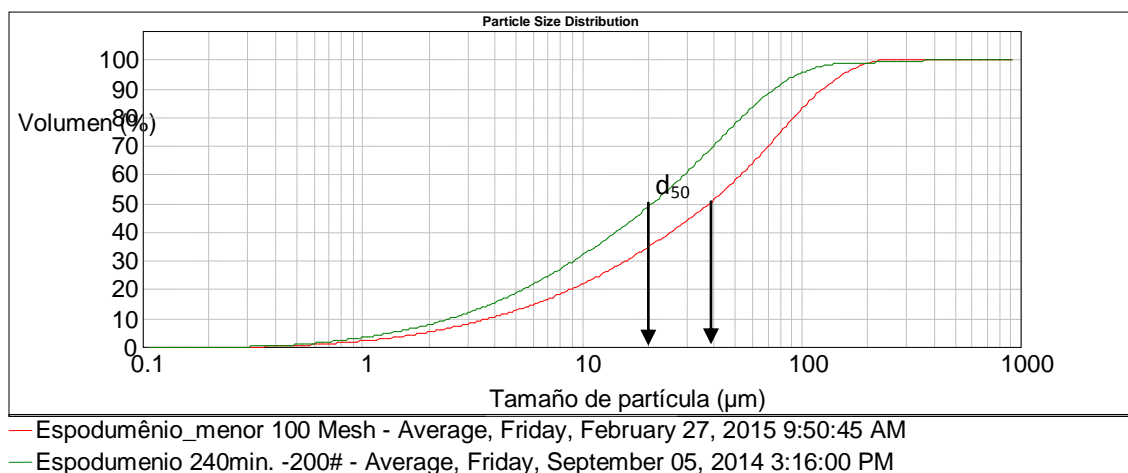


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula y área superficial de una mezcla patrón y la muestra con activación mecánica

En la Figura 2 se observa un aumento del 46% en el área superficial ($0,65 \rightarrow 0,95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de la mezcla sometida al ensayo de activación mecánica durante 4 horas, corroborado por una reducción del diámetro medio (d_{50}) de las partículas, ocasionado por la molienda.

Ensayos de calcinación

La Figura 3 muestra los sólidos obtenidos luego del proceso de calcinación donde se muestra que trabajando con las dos mezclas no se detecta la presencia de alguna de las fases del mineral espodumeno ni de CaO, esto indica que han reaccionado completamente. En la Figura 3(a), correspondiente a la mezcla 1:1, se observa la presencia de Ca_2SiO_4 , lo que concuerda con la reacción 5 propuesta. Sin embargo también se detecta la presencia de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. La formación de este compuesto es debida a que para una relación 1:1 la cantidad de CaO es inferior a la

estequiométricamente necesaria para la reacción. En la Figura 3(b), con una relación 1:2, sólo se observa el compuesto Ca_2SiO_4 , ésto indica que la reacción 5 ha ocurrido y que el compuesto LiAlO_2 se encuentra como una fase amorfa.

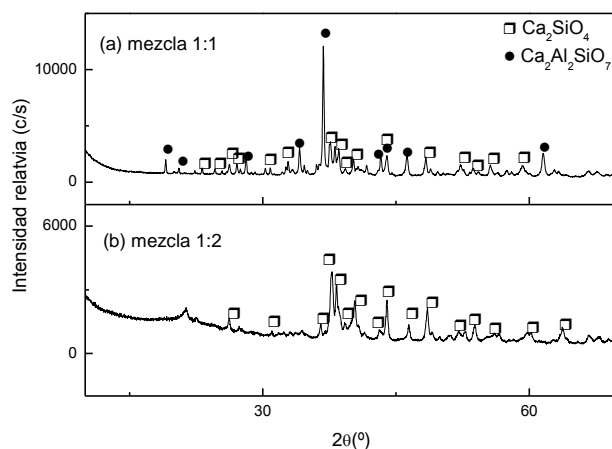


Figura 3. DRX de los mezclas 1:1 y 1:2 calcinadas

Ensayos de lixiviación

Las muestras calcinadas fueron lavadas con agua para solubilizar todo el LiAlO_2 que se pudiera formar. Se utilizaron las siguientes condiciones operativas: Volumen del líquido, 300 ml; velocidad de agitación, 800 rpm; tiempo de reacción, 4 horas; temperatura, 90°C .

Una vez transcurrido el tiempo para cada ensayo, los sólidos fueron filtrados, secados, pesados y caracterizados por DRX. En la Figura 4 se muestra los difractogramas de los sólidos filtrados.

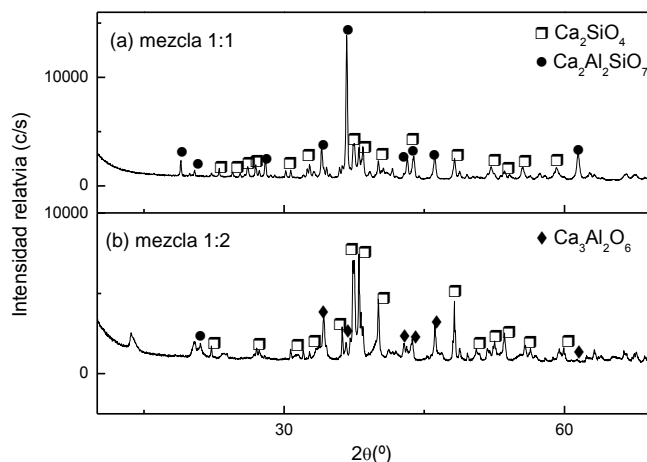
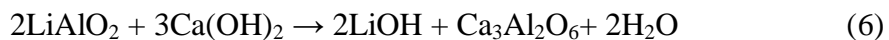


Figura 4. DRX de los sólidos lavados

Los resultados presentados en la Figura 4 muestran que el residuo proveniente del lavado de la muestra calcinada con relación 1:1 (Figura 4(a)) permaneció inalterado, en cambio en el residuo obtenido luego del lavado de la mezcla 1:2 calcinada (Figura 4(b)) se detectó la presencia Ca_2SiO_4 proveniente del proceso de calcinación y de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, el cual no se encontraba en la mezcla calcinada. La presencia de este compuesto se debe a que el aluminato de litio amorfo

obtenido del proceso de calcinación, reaccionó con el Ca(OH)_2 formado durante el proceso de lavado, dejando al $\text{Li(OH)}_{(ac)}$ en solución y dando el correspondiente aluminato de calcio (reacción 6).



Para corroborar estos resultados se analizó el contenido de Li en las soluciones obtenidas por fotometría de llama. En la Tabla 2 se presentan los porcentajes de Li extraído para cada mezcla.

Tabla 2. % de Li extraído para cada mezcla

Mezcla	% de Li extraído
1:1	18
1:2	84

Los resultados de la Tabla 2 muestran que trabajando con una mezcla de mineral y CaO 1:1, se obtuvo un porcentaje de extracción de Li del 18%, en cambio utilizando la mezcla 1:2 se alcanzó un valor de extracción del 84%, estos resultados concuerdan con los obtenidos por DRX.

Conclusiones

El uso de CaO en lugar de CaCO_3 disminuye sustancialmente la relación mineral/reactivo(1:5 \rightarrow 1:2) permitiendo trabajar con cantidades mayores de mineral implicando un aumento en la escala productiva.

Los ensayos de activación mecánica de la mezcla α -espodumeno/CaO y el empastillado de la misma permitieron mejorar el rendimiento global del proceso, aumentando del 64 al 84% la extracción de Li.

El procesamiento de espodumeno para producir hidróxido de litio por la vía alcalina presenta diversas ventajas frente al proceso utilizado actualmente en Brasil, principalmente la utilización de insumos de menor valor económico y la generación casi nula de pasivos ambientales.

REFERENCIAS

- Dinger, A., Martin, R., Mosquet, X., Rabl, M., Rizoulis, D., Russo, M., Stiche, G. Batteries for electric cars: challenges, opportunities, and the outlook to 2020. BCG-The Boston Consulting Group. <<http://www.bcg.com/documents/file36615.pdf>>. 2010.
- Braga, P.F.A. e França, S.C.A. Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e ambligonita. In: Valorização de Pegmatitos Litiníferos. Martins et al. (Eds), CYTED, Lisboa, Portugal, 2011, 55-61.
- F. Habashi. "Handbook of extractive metallurgy", Vol. IV. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1997.
- Garrett, D.E. Handbook of lithium and natural calcium chloride, Part 1, Elsevier, 2004, 1-235.
- Braga, P.F.A., França, S.C.A.L, Silva, T.T.L, Rosales, G.D. Uma alternativa para extração de lítio de pegmatitos. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2015.
- Kotsupalo, N.P., Menzheres, L.T., Ryabtsev, A.D., Boldyrev, V.V. Mechanical activation of α -espodumene for further processing into lithium compounds. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2010, 44 (4), 503–507.

PROCESOS DE CLORACIÓN Y CARBOCLORACIÓN DE U_3O_8 CON $Cl_2(g)$. CHLORINATION AND CARBOCHLORINATION PROCESS OF U_3O_8 WITH $Cl_2(g)$.

Cristina N. Guibaldo^{1*}, Georgina De Micco^{1,2}, Ana E. Bohé^{1,2}

¹Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, (8400) Bariloche

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina

*crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

Este trabajo contempla los experimentos preliminares en cloración y carbocloración de U_3O_8 , y constituye un primer paso en el desarrollo de un método eficiente de recuperación de uranio a partir de combustibles nucleares agotados.

Por cloración directa del U_3O_8 se forma UO_2Cl_2 , el cual se descompone en una mezcla de óxidos de uranio por contacto con humedad. Se observa que la carbocloración del óxido es dependiente de la presión parcial de Cl_2 en el reactor experimental. Cuando $p_{Cl_2} < 1$ se forman UO_2Cl_2 y CO_2 como productos de reacción; mientras que, con $p_{Cl_2} \sim 1$ la fase condensada está formada por UCl_5 (producto principal) y UCl_4 presumiblemente, y la reacción ocurre al menos por dos caminos: uno con formación de CO y el otro con formación de CO_2 . El UCl_5 reacciona con el H_2O de la caja de guantes y se descompone por exposición al aire. Los productos de reacción se caracterizan por DRX, FTIR y espectroscopía de fluorescencia.

Palabras clave: Cloración, Carbocloración, Uranio

ABSTRACT

This study involves preliminary experiments on chlorination and carbochlorination of U_3O_8 , and it is a first step on the development of an efficient method for recovering uranium from spent nuclear fuels.

The reaction product of direct chlorination of U_3O_8 is UO_2Cl_2 , which decomposes into several oxides when exposed to moisture. It has been observed that the oxide carbochlorination is dependent of the Cl_2 partial pressure in the system. When $p_{Cl_2} < 1$, UO_2Cl_2 and CO_2 are the reaction products. However, when $p_{Cl_2} \sim 1$, the condensed phase consists of UCl_5 (main product) and presumably UCl_4 , and the reaction occurs by two pathways at least: one with production of CO and the other with production of CO_2 . UCl_5 reacts with H_2O present in the gloves box (minimal amounts) and it is decomposed by air exposure. Reaction products are characterized by XRD, FTIR and fluorescence spectroscopy.

Key words: Chlorination, Carbochlorination, Uranium.

INTRODUCCIÓN

La creciente generación y acumulación de materiales en desuso es una preocupación de actualidad, además muchos de estos materiales contienen elementos valiosos cuya recuperación implica intereses económicos. En las últimas décadas las aplicaciones en industrias de alta tecnología, el estudio sobre el ciclo del combustible nuclear y el tratamiento de residuos radiactivos, ha aumentado el interés en los compuestos del uranio.

Shin et. al. [1] estudiaron la carbocloración del U_3O_8 en flujo de Cl_2 , confirmaron experimentalmente que el rango de temperatura de 863-953 K incrementa la velocidad de reacción y el rendimiento de recuperación de uranio. Taki et. al. [2] estudiaron la extracción selectiva de uranio empleando una mezcla de Cl_2 y O_2 en presencia de carbón activado, con el aumento de la temperatura de reacción, una extracción de aproximadamente el 95% fue alcanzada. En ambos trabajos, el estudio termodinámico indicó que el UCl_4 es el producto de reacción más factible.

La masa de un combustible nuclear agotado contiene mayoritariamente óxidos de uranio. Las reacciones de halogenación de óxidos de uranio han sido poco estudiadas. En este trabajo se estudió la cloración y carbocloración por vía seca del U_3O_8 empleando Cl_2 gaseoso como agente clorante en un reactor cerrado con presión reducida.

MATERIALES Y MÉTODOS

El U_3O_8 se obtuvo por calentamiento a $850^\circ C$ al aire por 5 hs de una mezcla de óxidos de uranio. El reactivo se caracterizó por DRX. La pureza del U_3O_8 es del 99,82 % en peso, su determinación se realizó según la norma ASTM-C1267. El carbón de sucrosa se preparó por pirólisis de sucrosa (Fluka Chemical AG, St. Louis, MO) en atmósfera inerte a $980^\circ C$ durante 48 hs. Los gases empleados fueron Cl_2 99,8 % de pureza (PRAXAIR, Rosario, Argentina) y N_2 99.99% de pureza (Linde, Neuquén, Argentina).

Los productos gaseosos fueron identificados por espectroscopía infra-rojo (FTIR Perkin Elmer Spectrum 400 equipado con un detector DTGS), los espectros fueron colectados en un rango de 4000 a 670 cm^{-1} . La resolución fue de 1 cm^{-1} . Se usó una celda para gases sellada en el paso óptico con ventanas de NaCl de 25 mm de diámetro y conectada a un tubo cerrado con un sello de goma para la inyección de muestra gaseosa mediante jeringa.

Los productos condensados fueron caracterizados por difracción de rayos x (XRD Bruker D8 Advance), con filtro de Ni y radiación $K\alpha$ de Cu, y por espectroscopía de fluorescencia (Horiba Jobin Ivon Fluoromax 4P).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cloración del U_3O_8 con Cl_2 (g)

Se realizó la cloración de U_3O_8 a $900^\circ C$ por 3 hs. Se observó un condensado amarillo en la zona fría del reactor.

Se analizó una muestra del producto condensado por DRX, Figura 1. Los resultados indicaron la presencia de UO_3 , UO_2 , U_3O_8 y $UO_2Cl_2(H_2O)$, la presencia de óxidos podría deberse a la descomposición del oxiclورو por contacto con la humedad remanente en la caja de guantes y en el portamuestras. Al culminar la medición en el equipo de DRX, la muestra se evidenció descompuesta totalmente. El patrón de DRX presenta picos de difracción que aun no han sido indexados. La presencia de SiO_2 se debe al cuarzo del reactor.

La información disponible en la literatura acerca de los oxiclورuros de uranio es escasa y antigua. La bibliografía indica que el UO_2Cl_2 es amarillo y el $UOCl_2$ es verde claro brillante, ambos oxiclورuros son muy higroscópicos, tanto anhidros como hidratos [3]. Otros oxiclورuros son mencionados: $UOCl$, $UOCl_3$ y UO_2Cl [4], aunque no se registran sus propiedades. Cordfunke et. al. [5] reportaron que la cloración directa del U_3O_8 produce UO_2Cl_2 como único producto volátil y que se descompone en una "mezcla de óxidos", además proponen una etapa intermedia de descomposición con formación de U_3O_8 , la cual no pudo ser confirmada.

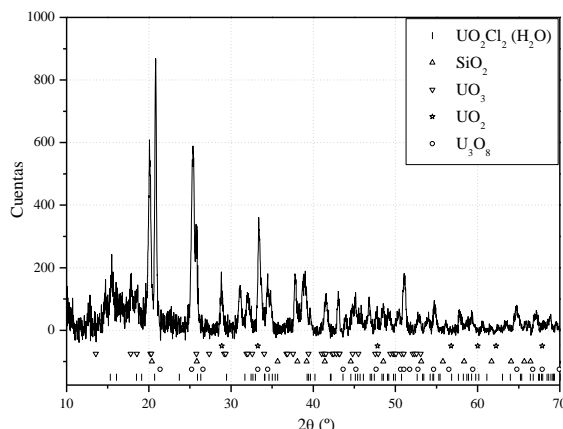


Figura 1: Patrón de DRX del producto condensado de la cloración del U_3O_8 con $Cl_2(g)$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Se realizó un experimento para constatar la formación de HCl por hidrólisis del producto de reacción. Se conoce que los gases de NH_3 y HCl reaccionan rápidamente formando una sal blanca de NH_4Cl [6]. Se colocó un algodón embebido en amoníaco en una de las salidas del reactor y se introdujo agua por otro compartimiento. Al abrir la llave que separa los vapores de NH_3 del reactor, se observó la formación del depósito blanco. Este resultado evidencia la presencia de HCl proveniente de la hidrólisis del oxicluro de uranio.

Carbocloración del U_3O_8 con Cl_2 (g)

Se estudió la cloración de U_3O_8 en presencia de carbón de sucrosa con una relación molar de 1:5 de $U_3O_8:C$ (7% en peso de C). Para determinar la temperatura de inicio de la reacción, se llevó a cabo un experimento no isotérmico desde temperatura ambiente hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$. A $700\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente se visualizó la formación de productos volátiles, a esta temperatura se consideró el inicio de la reacción. Las reacciones isotérmicas se realizaron a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 hs. Se observó que la composición del producto de reacción es dependiente de la presión parcial de Cl_2 . Cuando la presión parcial de cloro en el reactor resultó $p_{Cl_2} < 1$, la reacción fue incompleta, avanzó lentamente y el producto condensado resultó de color amarillo, similar al producto de reacción de cloración (en ausencia de carbón). Shin et. al. [4] mencionan que los oxicluros de uranio pueden formarse cuando la reacción ocurre en condiciones atmosféricas o cuando las concentraciones de carbón y cloro son deficientes.

Cuando la presión de cloro en el reactor resultó $p_{Cl_2} \sim 1$, la reacción avanzó rápidamente y se observó un producto condensado de diferentes colores: marrón-rojizo la zona más amplia, un sector marrón oscuro localizado en el lugar de mayor refrigeración y franjas verdes en las zona inferior del condensado. Estos productos coloreados corresponderían a cloruros de uranio: el UCl_5 es un polvo microcristalino marrón-rojizo cuando se obtiene por cloración del UCl_4 , y el UCl_3 es reportado como cristales verde oliva o verde oscuro según el método de obtención. [3].

La fase gaseosa del producto de reacción se analizó por FTIR. El espectro de IR correspondiente a la fase gaseosa de la reacción que ocurrió con $p_{Cl_2} \sim 1$, muestra la presencia de HCl, $COCl_2$, CO_2 y CO, Figura 2 (izq.). El HCl se forma por la interacción entre el Cl_2 que no reaccionó y el H_2O de hidratación de las ventanas ópticas de NaCl de la celda de gases. El fosgeno ($COCl_2$) es el producto de la reacción fotoquímica entre el CO y el Cl_2 que tiene lugar a temperatura ambiente [7]. Estos resultados sugieren que en el sistema ocurren dos reacciones simultáneamente: con formación de CO y de CO_2 .

El producto de la reacción que se llevó a cabo en condiciones de $p_{\text{Cl}_2} < 1$, muestra una composición en fase gaseosa de CO_2 y HCl . Por lo tanto, esta reacción progresó sólo por una vía, con formación CO_2 . El espectro se muestra inserto en la Figura 2 (izq).

El producto condensado de la reacción llevada a cabo en condiciones de $p_{\text{Cl}_2} \sim 1$ se colectó en un portamuestras estanco y se analizó por DRX, Figura 2 (der.). El patron de DRX indicó la presencia de UCl_4 y UO_2Cl_2 con diferentes grados de hidratación, además de SiO_2 proveniente del material del reactor. El UCl_5 es muy higroscópico, descompone rápidamente a baja presión de H_2O ($p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 10^{-5}$ atm) según la siguiente reacción [3]:

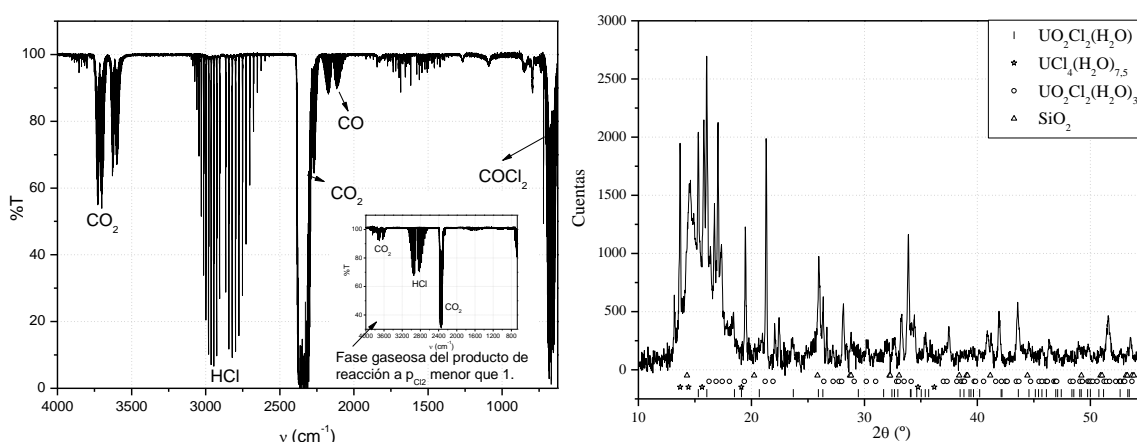
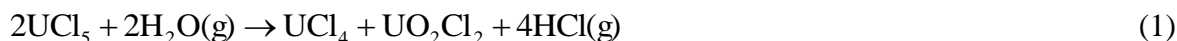


Figura 2: (izq.) Espectro IR de la fase gaseosa del producto de carbocloración del U_3O_8 en condiciones de $p_{\text{Cl}_2} < 1$. El espectro IR inserto corresponde a condiciones de reacción de $p_{\text{Cl}_2} < 1$; (der.) Patrón de DRX del producto condensado de la reacción llevada a cabo en condiciones de $p_{\text{Cl}_2} \sim 1$.

La muestra también se analizó por espectroscopía de fluorescencia. Se colectó producto condensado en el portamuestras y se cubrió con cinta Koptan[®] para preservarla de la atmósfera. La muestra se abrió al aire y se colocó inmediatamente en el espectrómetro. No obstante, el cambio de color en la superficie de la muestra, de marrón-rojizo a verde brillante, se evidenció en poco segundos. Se usó una λ de excitación de 408 nm y se colectaron espectros en el rango 415-700 nm cada 3 minutos, los resultados se muestran en la Figura 3 (izq.).

Las propiedades fluorescentes de los diferentes estados de oxidación del uranio se han estudiado ampliamente. El U(IV) presenta fluorescencia usando una longitud de onda de excitación de 245 nm [8], mientras que el U(V) y U(VI) no son excitados por longitudes de onda menores a 350 nm [9]. Por lo tanto, no sería posible detectar simultáneamente la fluorescencia de U(IV), U(V) y U(VI) con nuestro equipo. Sin embargo, U(V) y U(VI) muestran propiedades fluorescentes cuando son irradiados con 408nm [10, 11]. En los resultados mostrados puede observarse que el espectro inicial no tiene señal de emisión, podría corresponder a un compuesto del U(IV), mientras que en el siguiente espectro se observa una señal poco intensa con un máximo en 447 nm, la intensidad del pico disminuye con el tiempo. Esta señal se corresponde con la reportada para el U(V) [11]. El espectro tomado a 12 minutos de la exposición muestra una serie de bandas muy intensas en el rango de 460 a 580 nm, la intensidad de estas señales aumenta conforme el tiempo de exposición.

Dichas señales son comparables a las reportadas para la emisión de uranilo (VI) en fase acuosa [12, 13] y del UO_3 en fase sólida [14].

Estos resultados muestran un proceso de oxidación de la muestra por exposición a la atmósfera. Un experimento similar fue desarrollado por Grossman et. at. [9], estudiaron la descomposición de UO_2 y UCl_4 al aire. Ellos observaron la oxidación por etapas del U(IV), primero a U(V) y luego U(VI) durante 30 minutos. Esto no es consistente con la referencia Katz que postula que el UCl_4 reacciona con H_2O ($p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 2,6 \cdot 10^{-3}$ atm) formando UOCl_2 y HCl hasta disolución y descomposición completa del tetracloruro [4].

El remanente de reactivo sólido se analizó por DRX, Figura 3 (der.). La presencia de UO_2 indica que el óxido inicial fue reducido en alguna etapa de la reacción. El UO_2Cl_2 corresponde al condensado que fue colectado junto con el resto del reactivo. El DRX no brinda información concluyente acerca de la presencia o ausencia de carbón.

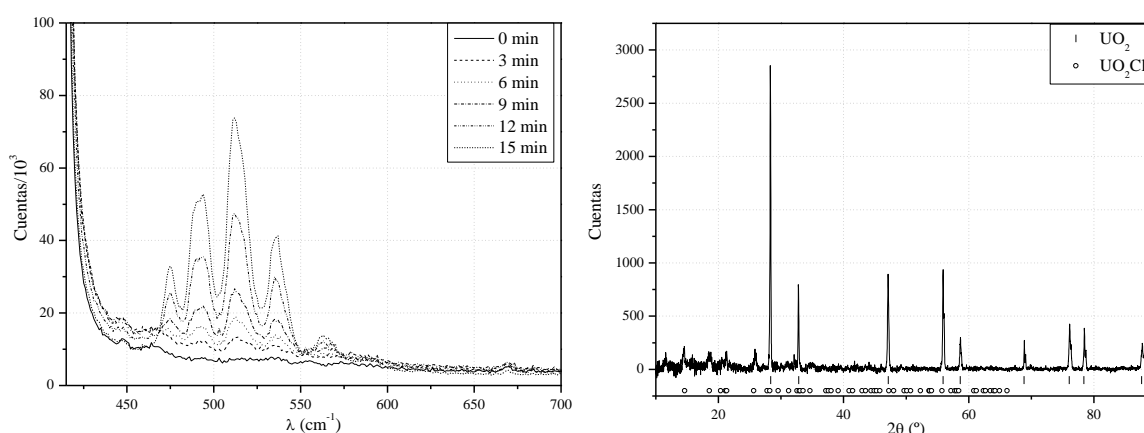


Figura 3: (izq.) Espectros de fluorescencia a diferentes tiempos del producto condensado de reacción (en condiciones de $p_{\text{Cl}_2} \sim 1$) expuesto al aire, $\lambda_{\text{exc}} = 408$ nm; (der.) Patrón de DRX del reactivo sólido que no reaccionó en las condiciones experimentales de $p_{\text{Cl}_2} \sim 1$.

Conclusiones

Se estudió el sistema $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Cl}_2$. Los resultados preliminares y la bibliografía disponible permiten elaborar hipótesis acerca de las reacciones involucradas y del comportamiento de los productos:

- La cloración directa del U_3O_8 produce UO_2Cl_2 , el cual se descompone en una mezcla de óxidos de uranio por contacto con humedad, y se hidroliza con liberación de HCl .
- La carbocloración del óxido es dependiente de la presión parcial de Cl_2 en el reactor experimental. Cuando $p_{\text{Cl}_2} < 1$ se forman UO_2Cl_2 y CO_2 como productos de reacción; mientras que, con $p_{\text{Cl}_2} \sim 1$ la fase condensada está formada por UCl_5 (producto principal) y UCl_4 presumiblemente, y la reacción ocurre al menos por dos caminos: con formación de CO y de CO_2 .
- El reactivo inicial U_3O_8 es reducido a UO_2 durante la reacción.
- El UCl_5 reacciona con H_2O y se descompone en UCl_4 , UO_2Cl_2 y HCl . Por exposición al aire, el UCl_4 es oxidado gradualmente a U(V) y U(VI), probablemente oxiclорuros.

Agradecimientos: los autores agradecen a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT PICT-2012-2475) por el financiamiento de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Y.J. Shin, I.S. Kim, H.S. Shin, S.G. Ro y H.S. Park. "Thermodynamic analysis and experimental study on the reduction of mixed oxides including uranium oxide by lithium". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 240, 3, 815-821. 1999.
- [2] (a) T. Taki, S. Kumoto, K. Otomura, T. Takenaka, N. Sato y T. Fujino. "Chloride Pirometallurgy of Uranium Ore, (I)". *Journal of Nuclear Science and Technology*. 32, 9, 880-888. 1995. (b) T. Taki, S. Kumoto, K. Otomura, T. Takenaka, N. Sato y T. Fujino. "Chloride Pirometallurgy of Uranium Ore, (II)". *Journal of Nuclear Science and Technology*. 33, 4, 327-332. 1996
- [3] J.J. Katz y E. Rabinowitch. "The chemistry of uranium". Part I. Editorial McGraw-Hill Book Company. Primer edición. 1951
- [4] Y.J. Shin, I.S. Kim, H.S. Shin, S.G. Ro y H.S. Park. "Thermodynamic analysis and experimental study on the chlorination of uranium oxide by gas-solid reaction". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 227, 75-78. 1998.
- [5] E.H. Cordfunke y G. Prins. "Equilibria involving volatile UO_2Cl_2 ". *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 36, 1291-1293. 1974.
- [6] M. Clugston y R. Flemming. "Advanced Chemistry". Editorial Oxford. Capítulo 12. 2000.
- [7] H. Schnöckel, R.A. Eberlein, H.S. Plitt. "Infrared spectra of matrix isolated CICO and ab initio calculation". *Journal of Chemical Physics*. 97, 4, 4-7. 1992.
- [8] Kirishima, T. Kimura, O. Tochiyama y Z. Yoshida. "Luminiscence Study of Tetravalent Uranium in Aqueous Solution". *Chemical Communications*. 910-911. 2003.
- [9] K. Grossmann, T. Arnold, R. Steudtner, S. Weiss y G. Bernhard. "Visualizing Different Uranium Oxidation States During the Surface Alteration of Uraninite and Uranium Tetrachloride". *Naturwissenschaften*. 96, 963-974. 2009.
- [10] R. Steudtner, T. Arnold, K. Grossmann, G. Geipel y V. Brendler. "Luminiscence Spectrum of Uranyl (V) in 2-propanol Perchlorate Solution". *Inorganic Chemistry Communications*. 9, 939-941. 2006.
- [11] K. Grossmann, T. Arnold, E. Krawczyk, B.S. Diessner, A. Wobus, G. Bernhard y R. Krawietz. "Identification of Fluorescent U(V) and U(VI) Microparticles in a Multispecies Biofilm by Confocal Laser Scanning Microscopy and Fluorescence Spectroscopy". *Environmental science and technology*. 41, 18, 6498-6504. 2007.
- [12] P. L. Arnold, J.B. Love y D. Patel. "Pentavalent Uranyl Complexes". *Coordination Chemistry Reviews*. 253, 15-16, 1973-1978. 2009.
- [13] S. Amayri, T. Arnold, T. Reich, H. Foerstendorf, G. Geipel, G. Bernhard y A. Massanek. "Spectroscopy Characterization of the Uranium Carbonate Andersonita $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ". *Environmental science and technology*. 38, 6032-6036. 2004.
- [14] S. K. Gupta, A.R. Dhobale, M. Kumar, S.B. Godbole y V. Natarajan. "Oxidation State Determination of Uranium in Various Uranium Oxides: Photoacoustic Spectroscopy Complimented by Photoluminiscence Studies". *Journal of Molecular Structura*. 1084, 89-94. 2015.

OBTENCION DE RENIO A PARTIR DE MINERALES SULFURADOS POR REDUCCION CARBOTERMICA RHENIUM OBTAINING FROM SULPHUR MINERALS BY CARBOTHERMIC REDUCTION

Ivana Orozco¹, Vanesa Bazan¹, Elena Brandaleze²

¹UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan - Argentina

²UTN San Nicolás- Facultad de Ing.- Departamento de Metalurgia, Colón 332. CP: B2900LWH - Buenos Aires - Argentina.
iorozco@unsj.edu.arPaís.

RESUMEN

El Renio es un elemento muy escaso que se encuentra acompañando al molibdeno en la molibdenita. La adición de renio (25%) en aleaciones de tungsteno o molibdeno aumenta en forma considerable la ductilidad de estas aleaciones y permite la fabricación de finísimos filamentos usados en el campo electrónico: lámparas, válvulas termoiónicas, rectificadores en equipos de alta frecuencia, etc.

Debido a la gran demanda de renio para distintos usos y aplicaciones, este trabajo estudia el comportamiento del renio a partir de un sulfuro de molibdeno utilizando un método pirometalúrgico innovador como es la reducción carbotérmica. Es un proceso que utiliza el CaO como agente captador de azufre y C como reductor. El objetivo principal de la reducción directa en presencia de CaO es encontrar las virtudes que presenta el CaO para dejar fijo el azufre del sulfuro eliminando de esta manera la contaminación de la atmósfera con SO₂.

Por ello, se estudió la relación molar de CaO óptima con respecto al Re y C, requerida para acelerar la velocidad de reducción y controlar la emisión de S a la atmósfera. Con los datos obtenidos se encontró que existe una dependencia de varios factores, tales como la naturaleza del sulfuro metálico, la temperatura de reducción, las concentraciones molares, tiempos de tostación, etc. En base a los resultados obtenidos se determinaron las óptimas condiciones operacionales para la recuperación de Re.

Palabras Clave: renio, tostación, reducción, carbotérmica.

ABSTRACT

Rhenium is a very rare element that is accompanying molybdenum in molybdenite. The addition of rhenium (25%) or molybdenum tungsten alloy greatly increases the ductility of these alloys and allows very fine manufacturing filaments used in the electronic field lamps, thermionic valves, rectifiers in high-frequency equipment, etc.

Due to the high demand for rhenium for different uses and applications, this work studies the behavior of rhenium from a molybdenum sulfide using an innovative pyrometallurgical method as carbothermal reduction. It is a process using as collector agent CaO and C as a reducing sulfur. The main objective of direct reduction in the presence of CaO is finding the virtues that presented the CaO to leave fixed sulfur sulfur thus eliminating pollution of the atmosphere with SO₂.

Thus the optimum molar ratio of CaO with respect to Re and C, required to accelerate the reduction rate control and S emission to the atmosphere was studied. With the data obtained was found that there is a dependence on several factors, including the nature of stories metal sulfide, the reduction temperature, the molar concentrations, roasting times, etc. Based on the results obtained optimum conditions for recovery operations Re they were determined.

Keywords: rhenium, roasting, reduction, carbothermal.

INTRODUCCIÓN

Dentro de las distintas aplicaciones industriales, han surgidos elementos con propiedades y características muy prometedoras, un ejemplo de ello es el Renio. Sus usos y aplicaciones son muy variados.

Existen distintos tratamientos que se aplican a los minerales sulfurados de renio para obtener la gran diversidad de productos que se encuentran en el mercado. Por ende, para la recuperación de metales presente en un mineral sulfurado, es necesario aplicar diferentes etapas en los procesos de separación. Uno de los procesos sugeridos es la tostación, la cual se realiza en horno a alta temperatura [1]. La tostación consiste en hacer reaccionar el mineral con el oxígeno bajo determinadas condiciones específicas operacionales de temperaturas y tiempos, como resultado se obtienen importantes emanaciones de gases tóxicos como es el SO₂, liberado al medio ambiente.

Unos de los problemas de la tostación es la generación de partículas generadas en suspensión acompañadas de gases nocivos como es el SO₂ que son muy contaminantes y afectan a la biosfera. El control en la emisión es demasiado tedioso para el proceso y además costoso.

Dado por las altas concentraciones en los valores de contaminación ambiental surgen el desarrollo de nuevas tecnologías llamadas limpias, como por ejemplo la tostación con reducción carbotérmica utiliza agentes reductores apropiados en presencia de un agente desulfurizador como CaO, CaCO₃ o Na₂CO₃ [1-3]. El agente reductor es el carbón (C), considerado como el reductor universal.

La reacción global que gobierna la tostación con reducción carbotérmica en presencia de oxígeno, considerando al agente captador de azufre como el CaO y el agente reductor como el C [4]. A continuación se muestra la reacción química global es la siguiente:



El proceso de tostación es muy ordenado desde el punto de vista termodinámico, en conjunto con ello se obtiene un mecanismo de reacción complejo [4].

En este trabajo se busca la aplicación de la tostación con reducción carbotérmica para la obtención del renio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

Las muestras para estudiar son tres concentrados M₁, M₂ y M₃, provenientes de flotaciones diferentes. Cada una de estas muestras fueron caracterizadas por análisis mineralógico y químico.

La composición mineralógica se realizó como primera medida se realiza una caracterización mineralógica a través de un estudio microestructural, a través de DRX utilizando un Difractómetro Philips WP 1011.

La composición química, se determinó mediante técnicas volumétricas con ataque de digestión ácida y posterior lectura con espectrofotometría de absorción atómica, en el equipo Perkin Elmen AA 100 y técnicas de espectroscópicas de ICP-OES en el equipo Perkin Elmen

7300 DV. La determinación de azufre total, se realiza mediante la técnica ASTM C-25. En base a los resultados obtenidos de los análisis químicos se diagramaron los siguientes ensayos de tostación con reducción carbotérmica para las muestras:

- 1- Variación de Temperatura; fue evaluada desde 300 °C a 600 °C.
- 2- Variación de Tiempos; en cada uno de los ensayos anteriores, se corrieron las muestras para los tiempos desde 0 hasta 90 min.
- 3- Tanto la variación de temperatura como los tiempos son realizados para la razón molar constante del CaO y del C con respecto al elemento al Re (Re:CaO:C), igual a 1:0,5:1.
- 4- Una vez parametizados las condiciones de tiempo y temperatura se fijan las condiciones operacionales óptimas para las cuales se alcanza las mejores recuperaciones de Re respectivamente.

RESULTADOS

Análisis Mineralógicos:

El análisis mineralógico determinó que en general las muestras están compuestas mayormente por molibdenita (MoS_2), la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres, en cuanto al hierro lo encontramos en menor proporción como pirita (FeS_2) y calcopirita (CuFeS_2). A modo de ejemplo se plasma el análisis de EDAX correspondiente a la muestra M_1 representado en la Figura 1. Las muestras M_2 y M_3 repiten el comportamiento observado por este difractograma variando solo la altura de los picos debido a la diferente concentración presente en cada una de las muestras.

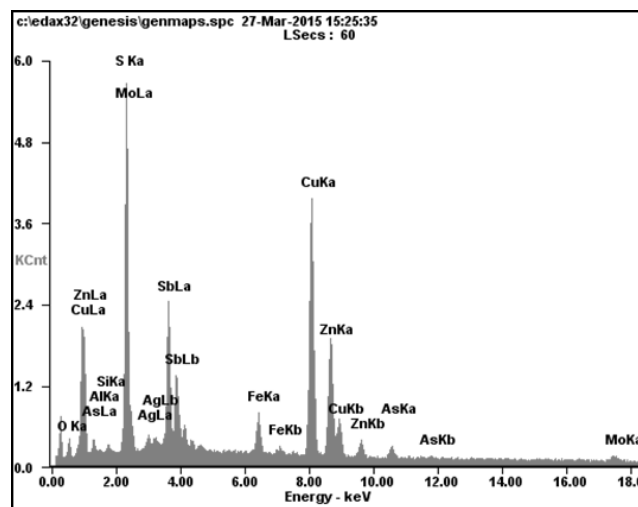


Figura 1: Análisis de EDAX de concentrado M_1

Análisis Químico

La composición química de las muestras se pueden observar en la Tabla 1. Los concentrados obtenidos revelan valores acordes a los esperados de su origen. El elemento de interés es el Re para cada una de las muestras analizadas. Se puede decir que los valores son diferentes, tanto para M_1 , M_2 y M_3 los contenidos de Re varían desde valores ínfimos para M_1 , intermedios para M_2 y un valor alto para M_3 . Sin embargo sus composiciones son notablemente inferiores con respecto los valores expresados en el Mo, Cu y Fe los cuales contiene los cada uno de los concentrados.

Tabla 1: Análisis químico de los concentrados nacionales

	Cu	Fe	Re	Mo	Al	Pb	Si	Mn	Ca	Mg	Zn
	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g
M₁	141700	66750	3,5	5277	1456	710,4	424,5	153,3	1864	1002	1854
M₂	92410	50850	495,2	52900	4547	193,7	1744	103,6	2132	1199	949,3
M₃	9124	13240	1009	52170	4276	N/D	1364	72,9	2567	1557	163,1

Análisis de las variables operativas

Se estudia la temperatura de operación óptima en donde se obtiene una mayor recuperación del renio. Se analizó el rango de temperatura de 300°C - 600°C, con un aumento progresivo 50°C en una ambiente oxidante por un periodo de 90 minutos para una relación molar estequiometría constante de Re:CaO:C = 1:0,5:1. A modo de ejemplo se plantea el análisis para M₃. En la Figura 2 se muestran las variaciones de masas del Re en función de las temperaturas. Las muestras M₂ y M₃ se comportan de manera similar a la anteriormente expuesta.

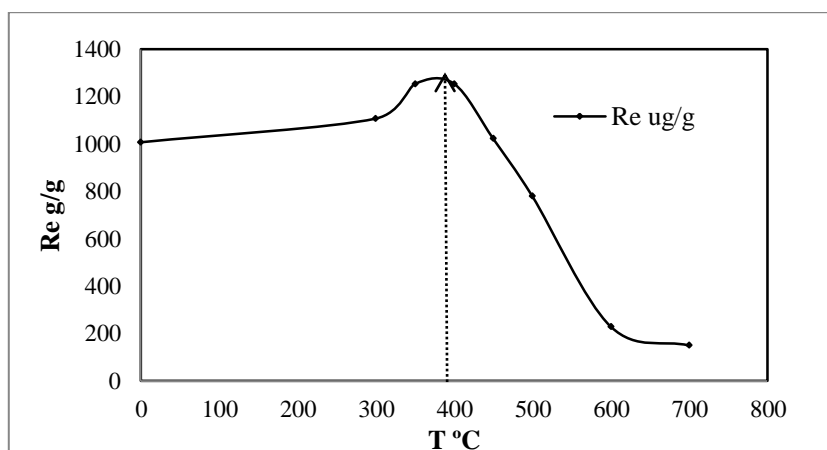


Figura 2. Tasa de oxidación de M₃ del Re desde 400 °C a 700 °C para una relación molar de Re:CaO:C = 1:0,5:1 para 90 min.

En la Figura 2 se observa que la tasa de oxidación es mayor para la temperatura de 400 °C. En cambio para temperaturas superiores a 400 °C las concentraciones de Re disminuyen considerablemente, producto de la formación de los diferentes compuesto del Re para cada temperatura de tostación.

Según lo describe la bibliografía consultada, muestra que para la tostación del ReS₂, conduce a la oxidación del sulfuro de renio a heptaóxido de renio (Re₂O₇), siendo la reacción fuertemente exotérmica y espontánea. Donde el heptaóxido de renio (Re₂O₇) es un compuesto muy volátil, que comienza a volatiliza a partir de los 350 °C. La volatilización del renio ocurre principalmente hacia el final de la eliminación del azufre, y es paralela al inicio de formación de MoO₃, se forma solo a temperaturas sobre 600 °C.

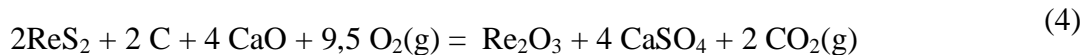
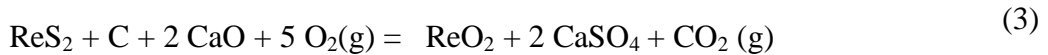
La cuantificación de masa se planteo con un balance de masa considerando el Re en conjunto con los distintos elementos mayoritarios capaces de oxidarse, tales como el Mo, Fe y Cu. Es

importante destacar que la cuantificación de las concentraciones para cada uno de los elementos se obtuvo mediante digestión de muestras solidas con ataque multiácido y posterior análisis por ICP-OES.

También es importante remarcar la formación de compuestos en paralelo al Re, los cuales se generan en ese rango de temperaturas y tiempo mostrando importantes oscilaciones en los pesos obtenidos. Por ende en función de los resultados obtenidos en la Figura 2 se selecciona la temperatura de trabajo a 400 °C y se aplican las tostaciones posteriores a ese valor de temperatura, dado que el metal de interés indudablemente es el Re.

DISCUSIONES

Específicamente analizando la tostación para metales como es el renio y si se parte desde el análisis de reacciones químicas podemos inferir que algunas de estas reacciones ocurren en fase sólida, pero en pequeña proporción puesto que la velocidad de difusión de los sólidos es muy baja. Tales reacciones sólo pueden ocurrir en la interfase de contacto entre las partículas de distintas especies [2]. Para el caso particular del renio y analizando las posibles reacciones químicas involucradas para un proceso de tostación con reducción carbotérmica en presencia de oxígeno, basándose en un software simulador como es el HSC 6.0, son las siguientes:



Según se muestra en la Figura 3 las respectivas energías de Gibbs, obtenidas a partir del software simulador HSC 6.0, la más preponderante es la ecuación química 4. De ello se infiere que la reacción química 3 es más factible que las otras dos. Según lo demuestra el diagrama termodinámico representado en la Figura 3.

Por otro lado, si se analizan en conjunto un diagrama de fases para el sistema Re-S-O y el diagrama de las energías libres de Gibbs, se obtienen que las condiciones óptimas reinantes son coincidentes con las variables operacionales obtenidas a escala de laboratorio, mediante el planteo de un balance de masa para él Re. En la Figura 4 se muestra el diagrama de fases para el sistema Re-S-O.

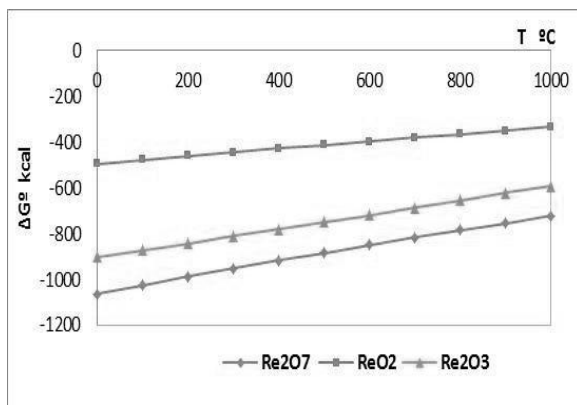


Figura 3. Diagrama de Energía libre de las reacciones versus temperatura.

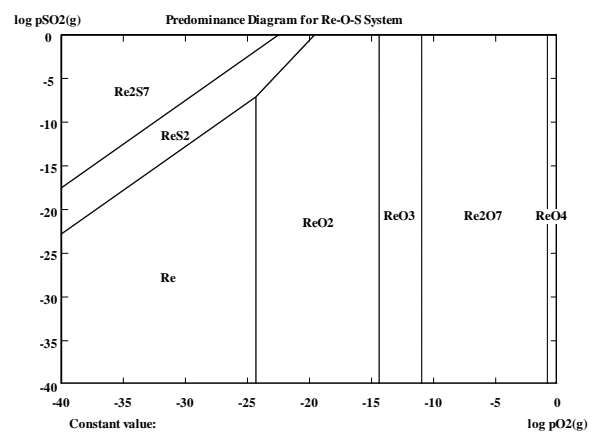


Figura 4. Diagrama de fases del sistema Re-S-O para una presión parcial de p_{O_2} 0.001

CONCLUSIONES

En este trabajo se concluye que el proceso de tostación es muy ordenado desde el punto de vista termodinámico debido a la secuencia de reacciones químicas que se producen durante la tostación, según lo demuestran los valores de las energías de Gibbs en conjunto con el análisis del diagrama de fases para el sistema Re-S-O.

Por lo tanto debe analizarse cómo afectan las variables para cada caso. Ellas son temperaturas, tiempos, diferencias de pesos y relaciones molares. Concluyendo que de acuerdo a las variaciones corridas se obtuvieron ternas de datos conformadas por: relación molar; temperatura y tiempo. Se determinó que para diferentes relaciones molares la óptima fue estipulada en: 1:0,5:1 con respecto al Re, la temperatura de trabajo correspondiente a los 400 °C y un tiempo óptimo de 90 minutos.

Para temperaturas superiores se produce la volatilización del metal Re como óxido, bajo la forma de Re_2O_7 .

El C no interviene en la reacción expuesta en la ecuación 4, mientras que el CaO es un importante componente de la reacción para la obtención del Re_2O_3 , ya que la función del CaO es de retener al azufre.

REFERENCIAS

1. R. Padilla “Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos”, Rev. Inst. Investig. Fac. Minas metal Cienc. Geogr, vol.5, N°.9, ISSN 1561-0888.2002.
2. Lovera D, Núñez J, Pablo, Zegarra N, J et al. “Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante”. Rev. Inst. Investig. Fac. Minas metal cienc. Geogr. vol.3, N°.5, p.07-12. ISSN 1561-0888.Junio 2000.
3. R.Padilla, M. C Ruiz., Sohn H. Y. "Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime" Metall Mater. Trans., 28B: 265-274. 1997.
4. Orozco I., Bazán V. , Diaz A, P. Sarquis. “Reducción carbotérmica de minerales sulfurados”. 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. SAM / CONAMET 2011.

DESARROLLO DE MATERIALES PARA APLICACIONES AMBIENTALES Y ENERGÉTICAS A PARTIR DE ALEACIONES AGOTADAS

MATERIAL DEVELOPMENT FOR ENERGY AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS FROM EXHAUSTED ALLOYS

Carnicero, A.¹, Quiroga, A.A.^{2/3}, Esquivel, M.R.^{2/3/4}

¹Universidad Nacional de Mar del Plata, Dean Funes 3350, (7600), Mar del Plata, Argentina.

²Centro Atómico Bariloche, CONICET, Av. Bustillo km 9.5, (8400), Bariloche, Argentina.

³CRUB, Universidad Nacional del Comahue, Quintral 1250, Bariloche, Argentina.

⁴Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina

esquivel@cab.cnea.gov.ar.

RESUMEN

En este trabajo, se determinan las características fisicoquímicas, estructurales y morfológicas de compuestos óxido-metal sintetizados a partir de aleaciones agotadas. Se identifican las fases obtenidas, la estructura y microestructura por XRD. Se estudia la morfología de los productos por SEM y la composición elemental por EDS. La cinética de la reacción de formación es estudiada por DSC. Se determinaron los rangos de reacción para la obtención de compuestos entre T. ambiente y 550 °C. La formación de Ni-AO₂ ocurre para 170 °C < T < 360°C. Para T > 360 °C, se forma NiO-AO₂. A partir de mediciones cinéticas y termodinámicas, se determinan las condiciones de síntesis del compuesto. Se propone un esquema general de reacción que involucra etapas serie y paralelo y se estiman parámetros operativos para la síntesis de AO₂-NiO-Ni. Estos datos son usados para elegir el modelo de recupero más económico de las aleaciones elegidas.

Palabras Clave: reciclado, DRX, reacciones gas-sólido, DSC.

ABSTRACT

The physics-chemical, structural and morphological features of metal-oxide composites are analyzed in this work. Composites are synthesized from exhausted alloys. The phases, structure and microstructure are studied by XRD. Morphology of the products is analyzed by SEM. The elemental composition is studied by EDS. The kinetics of formation is analyzed by DSC. It is obtained the reaction ranges for the composite formation between room temperature and 550 °C. Ni-AO₂ formation occurs between 170°C<T<360°C. For T > 360 °C, NiO-AO₂ formation occurs. It is proposed a global reaction scheme that involves in series and parallel stages. It is also estimated operative parameters for the synthesis of AO₂-NiO-Ni. These data are used to select the best way for economic recovery of the selected alloys.

Keywords: recycling, XRD, gas-solid reactions, DSC.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos son materiales que ofrecen la posibilidad de combinar sinérgicamente las propiedades de sus componentes [1]. Un ejemplo de compuesto es el metal-óxido constituido por Ni, Cu, Al y CeO₂-substituido. Este último es denominado Ce*O₂ en este trabajo [1]. El componente metálico ofrece la posibilidad de favorecer procesos catalíticos en superficie y

transporte electrónico tanto en la superficie como en el seno del sólido, mientras que el óxido favorece el transporte iónico y el soporte estructural del compuesto [1]. Debido a estas características, los compuestos pueden ser utilizados en diversas aplicaciones ambientales y energéticas [2-3]. Esta versatilidad en la oferta de virtudes se extiende a muchas otras aplicaciones si las propiedades fisicoquímicas de los compuestos son controladas durante la síntesis alterando la composición, las fases estructurales presentes, la microestructura y la morfología. Sin embargo, dicho control tiene que ser realizado bajo operaciones unitarias sencillas, baratas y cuyos resultados puedan ser reproducibles y trasladados a escala industrial de manera directa minimizando los costos de inversión y favoreciendo la disminución de residuos.

En este trabajo, se desarrollan compuestos metal-óxido a partir de intermetálicos denominados AB_5 . En estas estructuras, A es un lantánido y B es Ni [4]. Estos intermetálicos fueron utilizados previamente para compresión térmica de hidrógeno entre 0 y 20 atm [4].

Se caracterizan los reactivos y productos por EDS, DSC, DRX y SEM y se analizan las curvas de descomposición térmica a partir de la formación de los productos sólidos observados por DRX y SEM. En base a ese análisis, se plantean las ecuaciones químicas que describen al sistema a fin de obtener una primera aproximación al proceso de reacción. De esta manera, se podrían optimizar los parámetros de producción, tiempo y temperatura de tratamiento, para minimizar el gasto energético y favorecer el recupero de productos agotados a través de la transformación a un producto de valor agregado. Este último objetivo motiva la elaboración de este trabajo.

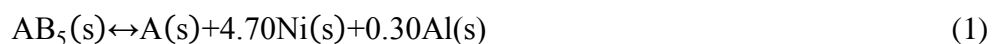
MATERIALES Y MÉTODOS

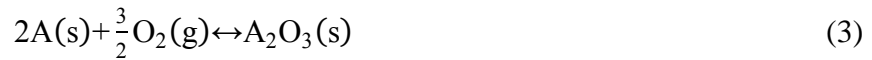
Los compuestos metal óxido son sintetizados a partir de una mezcla de intermetálicos (IM) obtenida por molienda reactiva [4]. El intermetálico precursor fue procesado por 100 h en un molino de baja energía [4]. La composición elemental global del AB_5 es $La_{0.62}Ce_{0.12}Nd_{0.08}Pr_{0.03}Ni_{4.70}Al_{0.30}$ con un porcentaje 88% AB_5 -12% Ni (m/m) [4]. La evolución térmica de este precursor fue analizada por calorimetría diferencial de barrido (DSC, TA Instruments 2910) en modo anisotérmico, entre temperatura ambiente y 550 °C en aire estanco y a velocidad de calentamiento de 5 °C/min. En modo isotérmico, fue analizada en ese rango de temperaturas y en hornos resistivos a 1400 °C por 120 minutos. Los productos de reacción fueron analizados por difracción de polvos (DRX, PANalytical Empyrean) y se determinó la estructura y microestructura de los mismos. La morfología y características superficiales fueron examinadas utilizando un microscopio SEM (SEM, Nova NanoSEM 230 FEI) con diversos detectores incorporados (ETD, TLD, STEM y EB-SM) y una sonda de análisis elemental (EDS) asociada a un dispositivo de mapeo superficial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Reacciones principales en el sistema y evolución térmica.

La descomposición térmica de este tipo de intermetálicos (IM) orientado a la formación de composites es un procedimiento sencillo y barato porque se apoya en dos etapas económicamente convenientes [1]. El IM es desestabilizado a bajas temperaturas, ya que su energía libre estándar de formación es apenas superior a 10 kJ/mol $_{AB_5}$ en el rango de interés involucrado y sus productos de reacción no forman óxidos mixtos a temperaturas menores a 600 °C [1]. Las reacciones principales en este sistema en presencia de $O_2(g)$, donde $A = La_{0.62}Ce_{0.27}Nd_{0.08}Pr_{0.03}$ y $B = Ni_{4.70}Al_{0.30}$, son las siguientes:





La termodinámica de las ecuaciones mencionadas se describe en los diagramas de Ellingham de la Figura 1. No se dispone, a conocimiento actual de los autores, de todos los datos termodinámicos del compuesto AB_5 ni de la aleación $La_{0.62}Ce_{0.27}Nd_{0.08}Pr_{0.03}$, por lo que se utilizan homólogos a éstos. Se presenta el $LaNi_5$ como homólogo del AB_5 y La y Ce como homólogos de la aleación de lantánidos $La_{0.62}Ce_{0.12}Nd_{0.08}Pr_{0.03}$ para la obtención de CeO_2 y La_2O_3 [5].

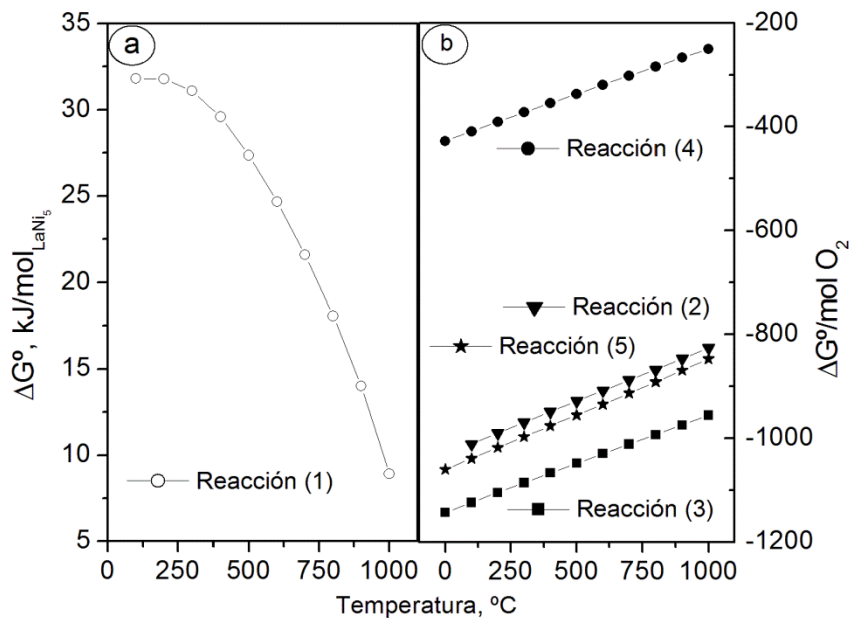


Figura 1. Diagramas de Ellingham

En la ecuación (1), el IM es desestabilizado en presencia de $O_2(g)$, ya que el mismo no es desestabilizado en vacío o en atmósferas inertes (Ar, N_2). La reacción es endotérmica e irreversible en el rango de $T > 160\text{ °C}$ [1]. Las ecuaciones (2) y (3) son exotérmicas e irreversibles para $T > \text{temp. ambiente}$ y el predominio de una sobre otra es una cuestión aún en estudio, ya que su formación depende de la relación másica entre los lantánidos que forman la identidad A y la estabilidad estructural de los isomorfos de CeO_2 (cúbico- $Fm3m$) y La_2O_3 (cúbico- $Ia3$, hexagonal- $P-3m1$) producidos por las estequiometrías de ambas reacciones. La reacción (4) es termodinámicamente factible en el rango de T considerado [5]. La formación de Al_2O_3 ocurre a $T > \text{temp. ambiente}$ y es irreversible y exotérmica [5-6]. La evolución térmica de este sistema se presenta en la curva de DSC de la Figura 2a. El sistema presenta una temperatura de inicio (on set) de 170 °C , con tres picos exotérmicos globales, donde se detectan las siguientes temperaturas características: 290, 328, 360, 428 y

460 °C (cada temperatura con un error de ± 2 °C). Estas temperaturas fueron seleccionadas para realizar mediciones isotérmicas de DSC y análisis por XRD-EDS-SEM.

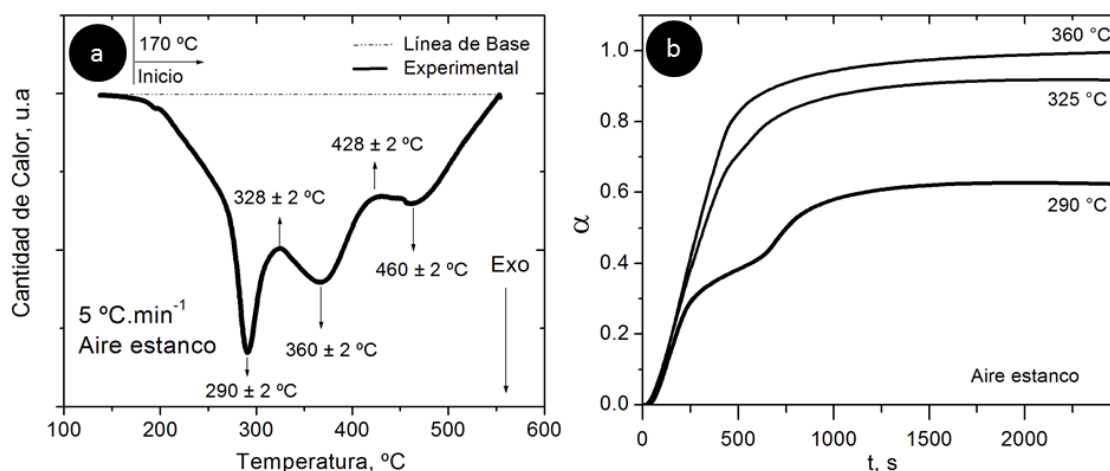


Figura 2. Curvas DSC a. No isotérmica. b. Isotérmicas.

Productos y estequiometrías de reacción.

En la Figura 3, se muestran dos secciones de los difractogramas correspondientes al IM de partida tratado a 290 °C, 325 °C, 550 °C y 1400 °C. Los difractogramas se presentan en secciones por razones de claridad y brevedad y las mismas se eligieron convenientemente para mostrar zonas de formación de óxidos sin interferencias de los picos de otras fases. Como ayuda para el análisis, se presentan los difractogramas de NiO obtenido a 1400 °C y Ni. En la Figura 3.a puede notarse la presencia del pico principal de un homólogo de CeO₂ (111;27,81°) de bajo desarrollo cristalino a 290 °C y 360 °C que evoluciona a uno de mayor desarrollo a 1400 °C. A última temperatura, también se observa el pico (100; 30,61 °) correspondiente a un homólogo de La₂O₃, denominado La₂*O₃ en este trabajo. Los picos fueron asignados por comparación directa con las estructuras de CeO₂ y La₂O₃ y sus derivados sustituidos [7,8]. Al límite de detección de la técnica, no se observa la formación de este último óxido a 290 y 360 °C. Por razones de espacio, no se presenta el difractograma obtenido a 550 °C, donde se repiten las mismas características de estas últimas temperaturas. En la Figura 3b, se muestran los difractogramas del IM tratado a 290, 360, 550 °C presentándose como referencia, para ayuda al lector los difractogramas experimentales de NiO y Ni. Al límite de detección de la técnica, puede observarse que a 290 °C no ocurre la formación de NiO obteniéndose sólo Ni de bajo desarrollo cristalino. La formación de NiO, simultáneamente con un mayor desarrollo cristalino, se incrementa conforme aumenta la T de 360 °C a 550 °C. Basado en estos resultados, puede suponerse que la formación de Ce*O₂ de acuerdo a la reacción (2) es favorecida sobre la reacción (3) para T < 550 °C [6-7]. Mientras que la formación de NiO de acuerdo a la reacción (4) es cinéticamente favorecida para T > 360 °. Se considera que la formación de Al₂O₃ a partir de Al es completa en este rango de temperaturas [1]. Teniendo en cuenta estas observaciones, se realizan los cálculos de evolución de calor correspondientes a las curvas isotérmicas obtenidas por DSC. Las mismas se muestran en la Figura 2.b Basados en consideraciones termodinámicas y resultados obtenidos por DRX, a 290 °C, 325 °C y 360 °C ocurren las reacciones (1), (2) y (5). De acuerdo a la Figura 2.b, el α alcanzado es 1.0 a 360 °C. Esto implica que la formación de Ce*O₂ ocurre en una matriz de Ni obteniéndose como resultado un composite Ce*O₂-Ni donde el Ce*O₂ tiene un bajo desarrollo cristalino como se muestra en la Figura 3a. A 550 °C,

ocurren las reacciones (1), (2), (4) y (5), los resultados no se muestran por falta de espacio disponible.

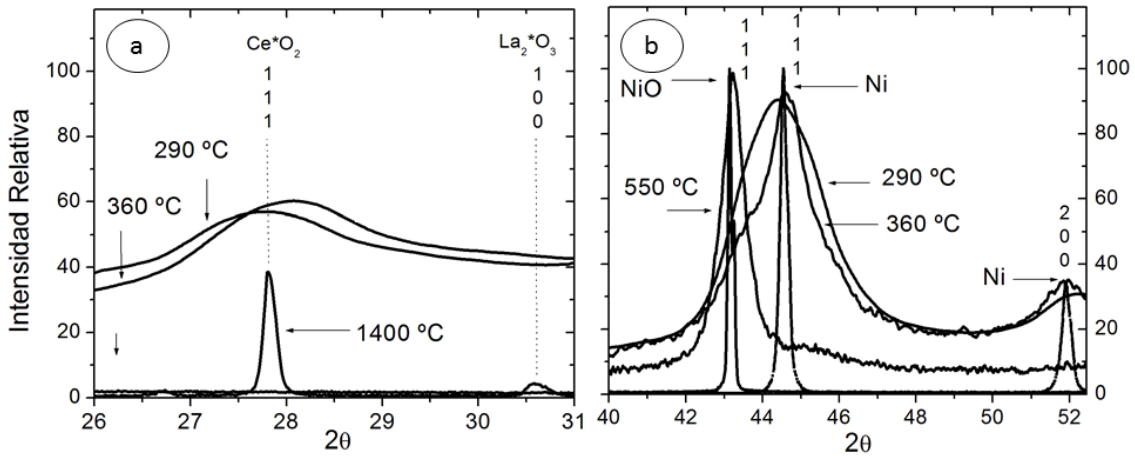


Figura 3. Difractogramas

Puede notarse de la Figura 2.b, que la cinética de formación de Ce*O₂-Ni-NiO aumenta con la temperatura. La evolución de las curvas de grado de reacción (α) muestran la presencia de dos etapas. El desarrollo intrínseco de ese aspecto no es objetivo de este trabajo. Los cálculos de cantidad de calor y su correspondiente relación con α , indican que la descomposición del AB₅ (ec. 1), la formación de Ce*O₂ (ec. 2) y Al₂O₃ (ec. 5) es completa a 360 °C y ocurre en el orden de 2500 s. (aprox. 42 min) como se observa en la Figura 2b.

En la Figura 4, se presentan micrografías del IM inicial tratado a diferentes temperaturas: (a), 290 °C, (b) 460 °C y (c) 1400 °C. Puede notarse en la superficie, la formación de grietas, correspondiente a la formación de Ce*O₂-Ni incoherente sobre la matriz de AB₅ [1].

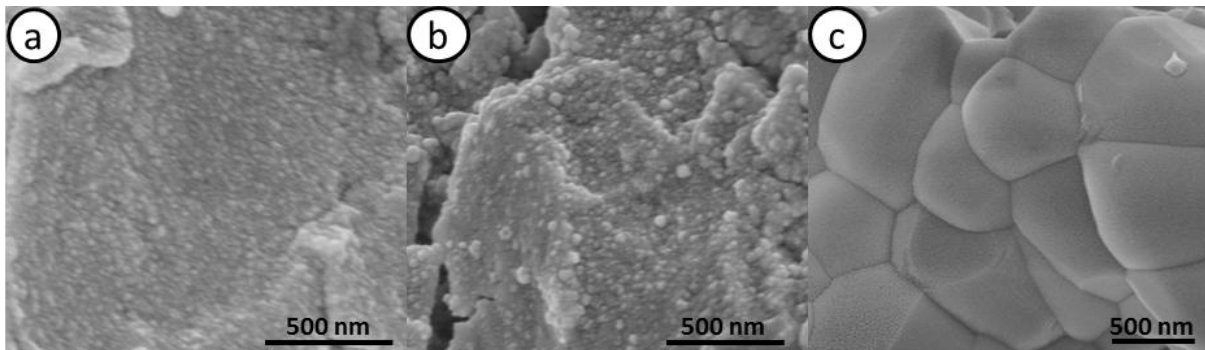


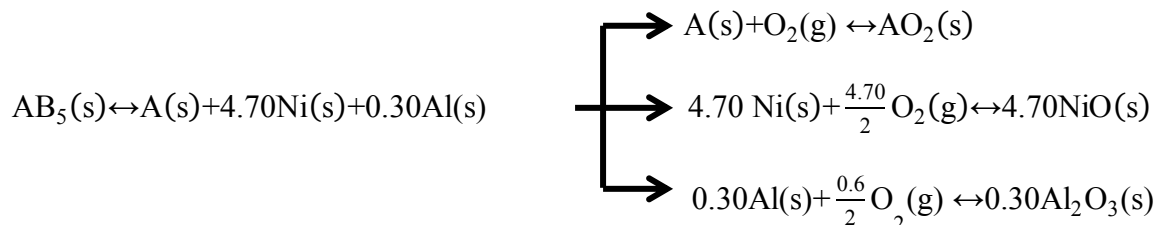
Figura 4. Micrografías SEM

Nótese que el escaso desarrollo de las cristalitas observado en la Figura 3, se corresponde totalmente con la morfología superficial de partículas asociada a la nucleación y crecimiento de los óxidos de Ce*O₂ y NiO. Como contraste, se evidencia la morfología del compuesto a 1400 °C, con superficies lisas y bordes de equilibrio definido correspondientes al hábito cristalino del grupo espacial *Fm3m* (Ce*O₂) y *Fm3m* (NiO) claramente correlacionadas con los dominios cristalinos observados en los difractogramas de las Figuras 3a y 3b.

CONCLUSIONES

Se obtienen compuestos óxido-metal mezclados íntimamente a partir de intermetálicos agotados utilizados previamente en compresión térmica de hidrógeno [5]. La temperatura de

formación de compuestos óxido-metal es de $T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un tiempo mínimo de 2500 s (42 min). El compuesto presenta un bajo desarrollo cristalino a estas temperaturas y a los límites de detección de las técnicas utilizadas, no se observa la formación de óxidos del tipo La^*O_3 . La reacción global es en serie-paralelo con un esquema descrito por:



Donde la formación de NiO es cinéticamente inhibida a $T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas condiciones representan una situación de recupero ventajosa a nivel tecnológico y económico para estos intermetálicos transformándolos en materiales valiosos con potenciales aplicaciones ambientales y energéticas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) PICT 0092-2011 y Universidad Nacional del Comahue (04/B183) por financiamiento parcial de este trabajo

REFERENCIAS

1. M.R. Esquivel, E. Zelaya, J.J. Andrade Gamboa, S.A. Obregón. "Two-fold materials for hydrogen energy applications: synthesis and characterization". *Procedia Materials Science*, (2012), 1, 172-179.
2. A.V. Virkar, G. Tao. "Reversible high temperature cells for power generation and hydrogen production using mixed ionic electronic conducting solid electrolytes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 5561-5577, 2015.
3. J. W. Fergus. "Electrolytes for solid oxide fuel cells". *Journal of Power Sources*, 162, 30-40, 2006.
4. M.R. Esquivel, M.G. Rodriguez. "Integral treatment for materials applied to a linking stage between low (1 to 1600 kPa) and hig (2100 to 3000 kPa) pressures in hydrogen thermal compression schemes", *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems*, 4, 145-149, 2009.
5. HSC Chemistry ©. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland.
6. S.A. Obregón, J.J. Andrade Gamboa, M.R. Esquivel, "On the Al content and characterization of $\text{MmNi}_{5-x}\text{Al}_x$ synthesized by mechanical alloying". *Procedia Materials Science* (2012), 1, 156-163.
7. R.G. Haire, L. R. Erwin. "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", Editorial Elsevier. 1984.
8. D.J.M. Bevan, E. Summerville. "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", Editorial Elsevier. 1979.

RECUPERACIÓN DE ZINC DE CATALIZADORES USADOS ZINC RECOVERY FROM SPENT CATALYSTS

G. De Micco^{1/2}, F. J. Pomiro¹, J. M. Grau^{2/3}, G. Fernandez³, M. Baroni³, A. E. Bohé^{1/2/4}

¹Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, (8400) Bariloche, Argentina

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina

³Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing José Miguel Parera”, (FIQ, UNL-CONICET) CCT Conicet Santa Fe, Colectora Ruta Nac. 168 Km 0- Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina

⁴Centro Regional Universitario Bariloche, CRUB, Quintral s/n, (8400) Bariloche, Argentina
demiccog@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la separación y recuperación de zinc de catalizadores de $\text{CaAl}_2\text{O}_4+\text{ZnO}$, utilizados en el reformado de gas natural como trampa de azufre. El contenido de Zn en estos catalizadores es del orden de un 60 % m/m. Se propone la cloración por vía seca como método de separación del zinc, y la posterior electrólisis del ZnCl_2 obtenido para generar Cl_2 gaseoso, que podría ser reciclado al reactor de cloración, y Zn metálico.

Se realiza la caracterización inicial del catalizador, y se estudian las transformaciones de fase y reacciones químicas que tienen lugar con diferentes tratamientos térmicos previos a la reacción de cloración. Se estudian las reacciones de cloración con el objetivo de conseguir la máxima recuperación del zinc contenido en el catalizador a la menor temperatura de reacción. Se analiza la pureza del cloruro de zinc obtenido y se realizan pruebas de electrólisis del ZnCl_2 . Se evalúan los depósitos de Zn recuperados, el rendimiento eléctrico y cantidad de cloro a reciclar por electrólisis de soluciones de diferente concentración de ZnCl_2 .

Palabras Clave: recuperación de zinc, cloración, electrólisis, reciclado, catalizador

ABSTRACT

In this work the separation and recovery of zinc from spent $\text{CaAl}_2\text{O}_4+\text{ZnO}$ -catalysts used in the natural gas reforming process as sulphur trap are studied. The amount of Zn contained in these catalysts is about 60% m/m. Dry chlorination is proposed as a zinc separation method, and subsequent electrolysis of the ZnCl_2 obtained, to generate: gaseous Cl_2 , which could be recycled to the chlorination reactor, and metallic zinc.

The initial characterization of the catalyst is performed. Phase transformations and chemical reactions that take place during different thermal treatments prior to the chlorination reaction are studied. Chlorination reactions are studied in order to achieve maximum recovery of the zinc contained in the catalyst at the lowest reaction temperature. Purity of the zinc chloride obtained is analyzed and ZnCl_2 electrolysis tests are performed. Deposits of Zn recovered, electric performance and amount of chlorine recycled by electrolysis, were evaluated in solutions of different ZnCl_2 concentrations.

Keywords: zinc recovery, chlorination, electrolysis, recycling.

INTRODUCCIÓN

El acelerado crecimiento de la población y concentración en áreas urbanas, el aumento de la actividad industrial y el incremento en los patrones de consumo contribuyen al serio problema de la generación de los residuos sólidos industriales, cuyo manejo incorrecto incide directamente en la degradación ambiental y en el deterioro de la salud pública. Los

catalizadores agotados, que constituyen un tipo de residuo sólido que se genera en Argentina, pueden contener hidrocarburos absorbidos, coque, azufre y metales tales como V, Ni, Zn y Hg entre otros, susceptibles a ser recuperados para ser reciclados.

Varios trabajos se han publicado sobre la recuperación de zinc a partir de diferentes fuentes incluyendo escoria de cobre, desechos de flotación, minerales de óxido de zinc, mina de lodos, entre otros. La mayor parte de estos trabajos aplica procesos hidrometalúrgicos tales como la lixiviación y extracción por solvente para recuperar el zinc [1-7].

Los catalizadores de ZnO son utilizados para capturar H₂S de las corrientes de hidrocarburos destinadas a la producción de gas de síntesis por reformado con vapor. Estos materiales, una vez desactivados y antes de su disposición final, deben acondicionarse para separar los elementos que pudieran causar un daño ambiental.

Hsu et al. estudiaron la recuperación de zinc a partir de catalizadores agotados de ZnO con carbon en presencia de carbonato de calcio a altas temperaturas (900 a 1100°C) [8]. Ellos estudiaron el efecto de diferentes parámetros experimentales, tales como la temperatura, la altura de la muestra, la densidad aparente inicial, el flujo de argón, las proporciones molares Zn/C y Zn/CaCO₃ y el tamaño de grano del carbón, en la velocidad inicial de recuperación de zinc y la recuperación final de zinc. La recuperación máxima se alcanzó a la mayor temperatura (1100°C) y es de alrededor de 90 % después de 2 horas de reacción.

En este trabajo se estudia la separación de zinc de un catalizador agotado mediante cloración seca y luego la recuperación del zinc y cloro mediante electrólisis de soluciones de cloruro de zinc de diferentes concentraciones.

EXPERIMENTAL

Los sólidos estudiados fueron: catalizadores agotados cuya composición nominal de acuerdo al fabricante (Sud-Chemie Company, Alemania) es: óxido de zinc 85 a 95 % m/m. y aluminato de calcio 5-15 % m/m, provenientes de un reactor industrial de pre tratamiento de gas natural.

Separación de zinc por cloración seca: Para este estudio, el catalizador fue molido mecánicamente en un molino de molienda micronizada (Herzog HSM100H). Los gases utilizados fueron Ar 99,99 % de pureza (Linde), N₂ 99,99 % de pureza (Linde) y Cl₂ 99,8% de pureza (PRAXAIR), el reactivo sólido CaCO₃ (Sigma-Aldrich 99 % ACS). La caracterización inicial del catalizador se realizó en un analizador termogravimétrico (TGA, TherMax400, ThermoScientific) y hornos eléctricos tubulares. Las reacciones de cloración se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo que consiste en un tubo de montaje horizontal de 30 mm de diámetro situado en el interior de un horno eléctrico en el que se introdujo la muestra utilizando un crisol de vidrio de sílice.

Recuperación de zinc y cloro por electrólisis: El ZnCl₂ condensado de las reacciones de cloración fue disuelto en agua desmineralizada (conductividad, de 0,055 μS·cm⁻¹). Se prepararon soluciones con concentraciones de 32,5; 65 y 130 g.L⁻¹ de ZnCl₂ a las que se les agregaron 20 g.L⁻¹ de H₃BO₃, según [9]. Las soluciones fueron electrolizadas utilizando como cátodo una chapa rectangular de acero inoxidable de 20 mm de ancho por 3,19 mm de largo y 1,3 mm de espesor, y como ánodo un alambre de Pt de 0,5 mm de diámetro y 100 mm de largo enrollado en forma de espiral. Sobre el ánodo, una campana de vidrio recoge el cloro que se genera en la electrólisis el cual se descarga en una bureta invertida para evaluar su producción. Cada electrólisis fue realizada fijando un voltaje de celda de 4,5 V, lo que estabiliza la corriente en un valor fijo y durante un período de 60 min. Completado el tratamiento se evalúa el cloro generado, el peso y las características del depósito catódico y el rendimiento eléctrico según la masa real de depósito obtenida y la masa teórica que predice la Ley de Faraday.

Caracterización de productos: las sales condensadas de las reacciones de cloración y los depósitos de Zn recuperados se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM

515; Philips XL30 Electrónica Instruments) y difracción de rayos X de polvos con geometría Bragg-Brentano, filtro de Ni y radiación Cu K α (Bruker D8 Advance). Los patrones fueron refinados por Rietveld utilizando el software de Diffract Plus Topas 4.2. Para las mediciones de DRX se usaron las siguientes condiciones: paso de 0,02° y tiempo por paso de 1,5 segundos. Para determinar la composición elemental de las fases condensadas, las mismas fueron disueltas en agua y analizadas por cromatografía iónica (CI de Metrohm 850 Professional) y espectrometría de absorción atómica (Perkin Elmer AAnalyst 200).

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización inicial del catalizador

Después de su uso, los catalizadores pueden contener otros elementos tales como azufre, carbono y agua. Además, las fases iniciales pueden cambiar debido a las temperaturas de operación (~500°C). Por esa razón se realiza una caracterización inicial del catalizador.

Las siguientes fases fueron identificadas por DRX: ZnO, ZnS, α -Al $_2$ O $_3$, CaCO $_3$ y Zn $_{0,65}$ Al $_{0,35}$ (OH) $_2$ (CO $_3$) $_{0,167}$ (H $_2$ O) $_{0,5}$. Por MEB se observó el tamaño de las partículas molidas de entre algunos micrones y 50 micrones de diámetro y la composición obtenida por EDS fue de: Al: 11, S: 2, Ca: 1 y Zn 84 % m/m.

Se realizó un tratamiento térmico en Ar/O $_2$: 80/20 en un analizador termogravimétrico. El catalizador se calentó desde temperatura ambiente hasta 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, registrándose el cambio de masa cada 1 segundo. La curva termogravimétrica obtenida se muestra en la figura 1. Dicha curva muestra una disminución de la masa a medida que aumenta la temperatura, debido a la formación de especies gaseosas.

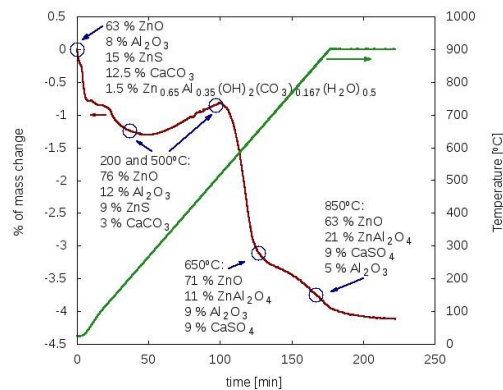


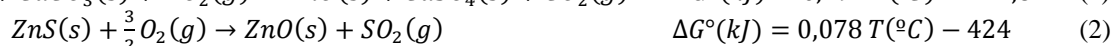
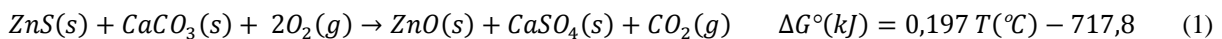
Figura 1. Tratamiento no isotérmico en aire.

Por otra parte, se realizaron tratamientos isotérmicos en aire durante 4 horas a 200, 500, 600 y 850°C, para identificar las fases presentes a cada temperatura y dilucidar los cambios que tienen lugar en el catalizador durante el calentamiento.

La composición de fases al inicio (sin tratamiento térmico) y a cada temperatura se determinó por refinamiento Rietveld y también se muestra en la figura 2. La pérdida de masa inicial se atribuye a la liberación de agua de la fase Zn $_{0,65}$ Al $_{0,35}$ (OH) $_2$ (CO $_3$) $_{0,167}$ (H $_2$ O) $_{0,5}$.

A 200 y 500°C el residuo contiene óxidos de zinc y aluminio, sulfuro de zinc y carbonato de calcio. A 650°C se observa la desaparición del sulfuro de cinc y carbonato de calcio, y la formación de sulfato de calcio y aluminato de zinc.

Los cambios observados pueden entenderse considerando las siguientes reacciones que son termodinámicamente favorables en todo el rango de temperaturas estudiado:



La relación CaCO_3 : ZnS a 200 y 500°C es 1:3 según el refinamiento Rietveld, por esta razón se espera que la reacción de la ecuación (1) proceda hasta la desaparición completa del CaCO_3 . El exceso de ZnS puede reaccionar luego de acuerdo con la ecuación (2) lo que concuerda con la pérdida de masa observada en la TG a partir de 500°C. Finalmente, a 850°C se detectaron las mismas fases que a 650°C, pero con un aumento en la cantidad de aluminato de zinc y la correspondiente disminución de los óxidos de zinc y de aluminio según la reacción de la ecuación (3).

Reacciones de cloración

Se realizaron reacciones de cloración del catalizador sometido a diferentes tratamientos térmicos a 550°C durante 5 horas en el caso del catalizador sin tratar, y 3 horas para todos los demás. Durante las reacciones de cloración se logró la separación de Zn ya que este elemento reacciona con cloro dando lugar a la formación de $\text{ZnCl}_2(\text{g})$, que sale del crisol y condensa en la región fría del reactor. En la Tabla 1 se muestran los resultados de las diferentes reacciones.

Tabla 1. Cloración del catalizador sometido a diferentes tratamientos térmicos iniciales.

Cloración	Trat. inicial	Productos y residuos que permanecen en el crisol analizados por DRX-Rietveld	Producto gaseoso
550°C 5 hs	Sin trat. térmico	32.8% ZnAl_2O_4 , 22% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 19.5% ZnSO_4 , 18.5% CaSO_4 , 4.7% $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 1.8% $\text{ZnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 0.7% ZnO_2	ZnCl_2
550°C 3 hs	200°C	26% ZnAl_2O_4 , 19% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 18% CaSO_4 , 15% ZnSO_4 , 12% $\text{ZnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 8% $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 2% ZnO_2	$\text{ZnCl}_2^{(a)}$
	500°C		ZnCl_2
	850°C	59% ZnAl_2O_4 , 27% CaSO_4 , 14% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	ZnCl_2

Ca<0.03 %p., Al<0.1 % m/m; Ca<0.03 %p., Al<0.02 % m/m.

De estos experimentos se deduce que la formación de ZnAl_2O_4 se produce durante la cloración ya que esta fase se genera por tratamiento del catalizador en aire a partir de 650°C. El porcentaje de ZnAl_2O_4 formado es mayor para la cloración del catalizador no tratado debido a que la cloración fue más larga (5 horas) que para el catalizador tratado a 200 y 500°C (3 horas). La formación de esta fase no es deseable porque el zinc contenido en el ZnAl_2O_4 no reacciona con el Cl_2 y consecuentemente no puede ser separado del catalizador. Por esta razón, en experimentos posteriores se utilizó el catalizador tratado a 200°C ya que en dicha condición todo el zinc inicial se encuentra en forma de óxido o sulfuro los cuales reaccionan con Cl_2 . También se observó la formación de sulfatos de zinc durante las reacciones de cloración, este compuesto no reacciona con Cl_2 , y por lo tanto tampoco es deseable. Para evitar su aparición se añadió CaCO_3 al catalizador antes de la cloración lo cual promovería la reacción dada por la ecuación (1). Los resultados de la cloración de mezclas de catalizador (tratado a 200°C) y CaCO_3 se presentan en la Tabla 2. Se prepararon dos mezclas de catalizador+ CaCO_3 con 8,5 y 17 % m/m de CaCO_3 . La primera fila de la Tabla 2 corresponde a la cloración de la mezcla con 8,5% m/m, se puede ver que la formación de ZnSO_4 todavía ocurre, se utilizó por consiguiente, en las reacciones posteriores (filas dos a cuatro) la mezcla con mayor cantidad de CaCO_3 . Como puede verse, no se forma ZnSO_4 en ninguna de estas reacciones, el zinc que queda sin reaccionar se encuentra como ZnAl_2O_4 y en una pequeña cantidad como ZnO.

Las cantidades de ZnAl_2O_4 disminuyen ligeramente con la disminución de la temperatura, a pesar de que la velocidad de formación es más lenta a temperaturas más bajas, los tiempos de reacción para lograr cloración casi completa del óxido de zinc son más largos, en consecuencia, la cantidad de ZnAl_2O_4 formada es casi constante.

En todos los casos el producto gaseoso condensado en la zona fría del reactor es ZnCl_2 como se determina por DRX y no se detecta contenido de calcio o aluminio por absorción atómica.

En la reacción a 450°C se observó la presencia de una fase muy higroscópica en el crisol y una pérdida de masa menor, lo cual es atribuido a que no ocurre la evaporación completa del

ZnCl₂ quedando parte del mismo en el crisol por lo que esta condición no es adecuada para su separación.

Tabla 2. Cloración de mezclas de catalizador tratado a 200°C y CaCO₃ a varias temperaturas.

Temp (°C)	Tiempo (hs)	% p. CaCO ₃	Productos y residuos que permanecen en el crisol analizados por DRX-Rietveld
550	3	8,5	56% CaSO ₄ , 21% ZnAl ₂ O ₄ , 15% Al ₂ O ₃ , 8% ZnSO ₄
500	5	17	76,4% CaSO ₄ , 13% ZnAl ₂ O ₄ , 10% Al ₂ O ₃ , 0,6% ZnO
475	7	17	78% CaSO ₄ , 11% Al ₂ O ₃ , 10,5% ZnAl ₂ O ₄ , 0,5% ZnO
450	8	17	80% CaSO ₄ , 10% ZnAl ₂ O ₄ , 9,4% Al ₂ O ₃ , 0,6% ZnO

Por último, en la Tabla 3 se compara de la eficiencia de las diferentes condiciones en términos del porcentaje de zinc recuperado del catalizador. Se puede concluir que una temperatura de reacción de 475°C y un contenido de CaCO₃ de 17% m/m. es la combinación más conveniente para la recuperación de zinc.

Tabla 3. Eficiencia de diferentes condiciones de reacción.

Temp. Reacción (°C)	% p. CaCO ₃	% de Zn recuperado
475	17	96,8
550	8.5	94,6
550	-	89,1

Recuperación de Zn y Cl₂ por electrólisis

La electrólisis de las soluciones del ZnCl₂ condensado después de su separación por cloración seca permite la recuperación de Cl₂ en el ánodo de Pt y Zn en el cátodo. En las condiciones fijadas en los experimentos, las reacciones que se producen en cada electrodo son:



La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en los tres experimentos llevados a cabo en una celda electrolítica a un voltaje de celda constante de 4,5 V durante 60 min, con 20 g L⁻¹ de H₃BO₃ como regulador de pH.

Tabla 4. Resultados de la Electrólisis de soluciones de ZnCl₂ de diferente concentración.

Experimento	1	2	3
ZnCl ₂ , g.L ⁻¹	32,5	65	130
<i>j</i> , mA.cm ⁻²	28,9	40,7	54,0
W _{Zn} , g	0,3551	0,5940	0,7104
V _{Cl₂} , mL	15,5	23,0	27,2
pH _{Inicial}	4,27	4,27	4,27
pH _{Final}	1,9	2,1	2,0



Figura 2: Fotografías de depósitos de zinc en cátodo para soluciones de 32,5, 65 y 130 g ZnCl₂ L⁻¹, respectivamente. Los depósitos metálicos pueden desprenderse fácilmente de la superficie del electrodo

De acuerdo a la Ley de Faraday (6), al peso del metal depositado en el cátodo y al volumen de cloro medido, se calcularon los rendimientos obtenidos en cada caso:

$$W_{Zn\ te\acute{o}rico} = \frac{I \cdot \theta}{96500} * \frac{M_{Zn}}{n_e} \quad (6)$$

$$n_{Zn} = \frac{W_{Zn\ medido}}{W_{Zn\ te\acute{o}rico}} * 100\% \quad (7)$$

$$W_{Cl_2\ te\acute{o}rico} = \frac{W_{Zn\ medido}}{M_{Zn}} * \frac{R \cdot T}{P} * 1000\text{ml/l} \quad (8)$$

$$n_{Cl_2} = \frac{W_{Cl_2\ medido}}{W_{Cl_2\ te\acute{o}rico}} * 100\% \quad (9)$$

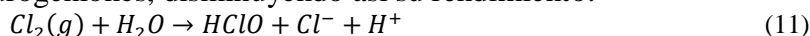
Los resultados obtenidos se muestran a continuaci3n:

Experimento	1	2	3
η_{Zn}	78,69 %	96,67 %	84,42 %
η_{Cl_2}	12,43 %	10,81 %	10,62 %

La ca3da del rendimiento de la deposici3n de zinc en el c3todo fue atribuida a la competencia de las reacciones en paralelo de deposici3n de zinc (5) y formaci3n de $H_2(g)$ (10):



Mientras que el bajo rendimiento de cloro gaseoso en el 3nodo se explic3 mediante la tendencia del mencionado gas hacia una r3pida reacci3n de desproporci3n (11) que produce 3cido hipocloroso, cloruro e hidrogeniones, disminuyendo as3 su rendimiento:



La evoluci3n de esta reacci3n fue verificada por el incremento de una tonalidad verde amarillenta de intensidad creciente de la soluci3n con el avance de la reacci3n.

El alto rendimiento el3ctrico de la deposici3n de zinc frente al bajo rendimiento a cloro gaseoso, indic3 una prevalencia de la formaci3n de 3cido hipocloroso sobre la formaci3n de hidr3geno gaseoso, resultando en un aumento neto de la concentraci3n de hidrogeniones y explicando la acidificaci3n de la mezcla reaccionante, que produce la disminuci3n del pH.

CONCLUSIONES

Es posible recuperar Zn de un catalizador agotado aplicando la metodolog3a de separaci3n por cloraci3n seca y electrolizando el $ZnCl_2$ formado sobre un c3todo de acero inoxidable. Se analizaron diferentes condiciones experimentales tanto para la reacci3n de cloraci3n como para la etapa de electr3lisis.

AGRADECIMIENTOS

Se agradecen los aportes financieros de CNEA, CONICET y ANPCyT (PICT-2012-2475).

REFERENCIAS

1. J.M es, and F. Houllis. "Zinc recovery process". US Patent 7,465,334. 2008.
2. I.M. Ahmed and A.A. Nayland J.A. Daoud. "Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid". Journal of Saudi Chemical Society, 1319-6103, 2012.
3. H. Kurama and F. G3ktepe. "Recovery of zinc from waste material using hydro metallurgical processes". Environmental Progress, 22, 3, American Institute of Chemical Engineers, 1547-5921, 2003.
4. M. I. Muravyov, N. V. Fomchenko, A. V. Usoltsev, E. A. Vasilyev, T. F. Kondrat'eva. "Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using H_2SO_4 and biologically generated $Fe_2(SO_4)_3$ ". Hydrometallurgy, 119-120, 40-46. 2012.
5. Q. Wen-qing, L. Zhuo-yue, L. Wei-zhong. "Recovery of zinc from low-grade zinc oxide ores by solvent extraction". Journal of Central South University of Technology. 10, 2, 98-102. 2003.
6. M. Dahal. "Selective leach recovery of zinc from a composite sulphide ore deposit, tailings, crushed ore or mine sludge". US Patent App. 13/876,901. 2013. <http://www.google.ch/patents/US20130216456>.
7. L. D. Jones. "Process for the recovery of zinc from a zinc sulphide ore or concentrate". Patent: 6,471,849. 2002. <http://www.freepatentsonline.com/6471849.html>.
8. H. Hua-Ching, L. Chun-I, C. Hsi-Kuei. "Zinc recovery from spent ZnO catalyst by carbon in the presence of calcium carbonate", Metallurgical and Materials Transactions B, 35, 1, 55-63, 2004.
9. M. Mouanga, L. Ricq, P. Berçot. "Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive". Surface & Coatings Technology 202, 1645-1651. 2008.

DISEÑO BÁSICO DE UNA PLANTA DE PROCESAMIENTO PARA RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE ESCORIAS DE FUNDICIÓN FUNDAMENTAL DESIGN OF A PROCESSING PLANT FOR SLAG GOLD RECOVERY

Mamani C., Meissl R.

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan; Av. San Martín 1109 oeste, 5400, San Juan; Argentina; carmen_2485@hotmail.com

RESUMEN

A partir de la caracterización y pruebas a escala semi-industrial de concentración gravitacional y lixiviación Intensiva se determinó un circuito para procesamiento de escorias de fundición para recuperar doré remanente que pudiere ser arrastrado durante el proceso de fundición. Para la concentración gravitacional se utilizó un concentrador gravitacional Falcon SB 40, la lixiviación intensiva se realizó en un reactor 150BA. Obteniéndose recuperaciones de 80,7% y 93 % Au en promedio respectivamente. Durante la caracterización de la escoria se determinó el índice de Bond igual a 17 kw/h*tc. La granulometría de liberación determinada fue de 100% -100# Tyler, y se observó una liberación del 63% de oro grueso sobre malla 10 Tyler.

El procesamiento de escorias será de forma semi-continua, según la disponibilidad del mineral a procesar, debido a que la escoria se obtiene a partir de un proceso de fundición que es de forma discontinua, en total se determinó una capacidad de tratamiento de 0,135 t h⁻¹.

La escoria se reducirá de tamaño en una chancadora de mandíbulas hasta 1,7 mm posterior a ello se clasificará en húmedo en un clasificador de doble deck malla superior 14 # inferior malla 10#, aquí se extraerá el oro grueso que se libera por encima de malla 10, el mismo será secado y fundido. Mientras que el producto de clasificación constituirá la alimentación fresca del molino de bolas del cual se obtendrá un producto 100% - 100 #, finalmente el producto de molienda será alimentación fresca al circuito de lixiviación intensiva.

El diagrama de procesamiento está constituido; por una tolva de alimentación de 2,5 tn, trituradora de mandíbulas de 320 x 250 mm, clasificador de tamaños doble deck malla superior 14 #, malla inferior 10 # Tyler, molino de bolas 3 x 5" y finalmente un reactor de lixiviación intensiva modelo 150 BA.

Palabras Clave: Escorias de fusión, concentración gravitacional, lixiviación intensiva.

ABSTRACT

From the characterization and testing gravity concentration semi-industrial scale and Intensive leaching was determined a circuit processing foundry slag to recover remnant doré that may be drawn the casting process. Was used for the gravity concentration, a concentrator Falcon SB 40 and intensive leaching was performed in a reactor 150BA. Obtaining a recoveries 80.7% and 93% Au on average respectively. During of the slag characterization determined of work index it of is 17 kw/h*tc., the granulometry of liberation is determined was 100% - 100 # Tyler, and a release of 63% of coarse gold for under on 10 mesh. The Slag Processing be semi-continuously, according to the availability of mineral processing, because the slag obtained from a casting process is discontinuously, total treatment capacity was determined 0.135 t h⁻¹. The slag is reduced in size in a jaw crusher to 1.7 mm after it is classified in a classifier wet double-deck mesh upper 14 lower 10 mesh, here coarse gold that is released

over 10 mesh will be removed , it will be dried and melted. While the product classification constitute the fresh feed the ball mill which a product is obtained 100% - 100 #, finally product to the intensive leaching circuit power.

The diagram of processing consists ; a feed hopper 2.5 tn, jaw crusher 320 x 250 mm, classifier double deck mesh sizes top 14 #, bottom 10 # mesh Ty, ball mill 3 x 5 "and finally a reactor intensive leaching model 150 BA.

Keywords: Slag fusion, gravity concentration, intensive leaching.

INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo fue estudiar las alternativas para la recuperación de oro de escorias de fusión y diagramar una planta de procesamiento [1, 2]. Las escorias producidas durante la fundición de concentrados, siempre contiene diferentes concentraciones de doré. La cantidad de doré contenido, depende de la cantidad y calidad de fundentes utilizados [1, 3], la temperatura y la experiencia del fundidor. Los metales nobles contenidos en la escoria, pueden recuperarse mediante distintas alternativas metalúrgicas basadas principalmente en las diferentes características físico-químicas del doré y de la escoria [2, 4, 5].

Es posible determinar a partir de pruebas metalúrgicas las características físico-químicas para analizar los parámetros de reducción de tamaño, liberación y método de concentración que contribuirán a un proceso económicamente rentable [4]. Los métodos de concentración están directamente relacionados a las características del metal y su ganga, para nuestro caso existe una marcada diferencia de peso específico entre el doré de $17 \text{ t}\cdot\text{m}^{-3}$ y la escoria de $2,6 \text{ t}\cdot\text{m}^{-3}$, lo que hace factible aplicar concentración gravitacional y teniendo en cuenta que el oro y la plata presentes en el doré forman compuestos estables con el cianuro cuyas constantes cinéticas son $k:10^{-38,9}$ y $k:10^{-31}$ para el compuesto $(\text{CN})_2\text{Au}^-$ y $(\text{CN})_2\text{Ag}^-$ respectivamente que hace factible la aplicación del método de lixiviación intensiva [6].

El esquema de procesamiento se definió considerando los resultados obtenidos en pruebas metalúrgicas a escala laboratorio empleando dos alternativas de recuperación: concentración gravitacional y lixiviación intensiva. Además, se tuvo en cuenta que la planta de procesamiento se instalará junto a la plantas de proceso Merrill Crowe y de fundición, para una capacidad de 2 t/d. El esquema determinado consistió de operaciones de reducción de tamaño y clasificación, combinadas con lixiviación intensiva y recirculación de productos.

La planta industrial resultó constituida por un sistema primario de reducción de tamaño hasta 1,7 mm, seguido de un clasificador en húmedo para +14 # - 10#. El sobre-tamaño de esta clasificación ingresa a secado y posterior fundición, mientras que el producto alimenta un circuito abierto de molienda con un molino de 3" x 5" [7]. El producto molido a - 100 #, se deposita en una cuba para almacenamiento de pulpas para alimentar un reactor de lixiviación intensiva modelo 150 BA [8]. La pulpa lixiviada se decanta y la solución se envía a la planta Merrill Crowe (precipitación con cinc en polvo).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para diagramar la serie de pruebas a escala laboratorio se realizó caracterización de la escoria a tratar donde se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 1: Parámetros de la escoria.

Denominación	Parámetros
Peso específico de la Ganga ($t\ m^{-3}$)	2,6
Peso Específico del Doré ($t\ m^{-3}$)	17,0
Ph	9,6
Granulometría de Liberación (#)	100,0
Granulometría de liberación Oro Grueso (63% de la alimentación) (#) (Tyler)	10
Word Index ($kw\ h^{-1}\ tc^{-1}$)	17,0
Percentage de solubilidad (%)	1,2
Contenido de Metales Principales	
Au ($g\ t^{-1}$)	646,2
Ag ($g\ t^{-1}$)	1227,2

Concentración Gravitacional: Se realizaron pruebas a escala laboratorio de concentración gravitacional usando un concentrador Falcon SB40, se utilizaron parámetros tales como: porcentaje de solido en peso: 50%Sp, 60 Gs, 2 PSI de presión de agua de lavado, granulometría 100% - #147. Cada ensayo se alimentó con 3,5 kg de mineral y se recircularon las colas para realizar limpieza de los concentrados.

Lixiviación Intensiva: Las pruebas se realizaron según los siguientes parámetros:

Tabla 2: Parámetros de lixiviación Intensiva.

Parámetros	ILR
Granulometría (pasante 100%) (μm)	147
Pulpas con Porcentaje de sólidos en peso (%)	10
Concentración NaCN ($mg\ l^{-1}$)	20000
Ph	11,8
Tiempo de Ensayo (hs)	48

Los ensayos se realizaron con muestreos intermedios de solución a las 1, 2, 4, 6, 8, 10 y 24 h, para determinar la cinética de recuperación del oro. Después de cada muestreo se realizó reposición de reactivos hasta conseguir las condiciones iniciales. Se agregó Pb (NO_3)₂ como activador a razón de $2,1\ g\ t^{-1}$ y se adicionó H_2O_2 durante el ensayo, hasta lograr una concentración de 20 ppm de oxígeno en la descarga del reactor.

Recuperaciones obtenidas en ensayos realizados: En las pruebas se obtuvieron los siguientes resultados de recuperación:

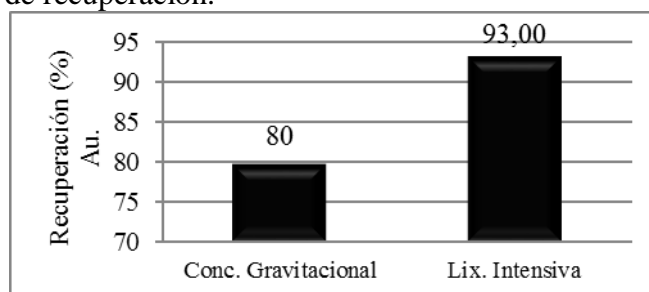


Figura 1: Representación recuperación obtenida en promedio en los dos métodos aplicados.

RESULTADO Y DISCUSIÓN

Determinación de Circuito de Procesamiento: Se ha considerado que la planta de procesamiento de escorias debe operar de forma semi-continua debido a que la escoria se obtiene a partir de los procesos de fundición que se realizan de forma discontinua. El circuito operará de forma cerrada para evitar pérdidas de material por segregación.

Base de Dimensionamiento: Se fija una capacidad de tratamiento de: $0,135 \text{ tn h}^{-1}$.

Trituración: Se instalará una trituradora con una potencia de 7,5 CV con una abertura de alimentación de 7 a 10 mm. y una granulometría de producto de 1 mm. En esta etapa se operará con los siguientes parámetros: Granulometría de alimentación: $100\% - 1 \frac{1}{2}''$, granulometría de descarga: $100\% - 1,7 \text{ mm}$, tipo de circuito: Abierto.

Clasificación de Tamaños: Teniendo en cuenta que el 63% del oro presente se libera como oro grueso en algunos casos formando laminas por debajo de #10, se prevé separarlo mediante clasificación de zaranda de doble cama que se realizará en húmedo, el clasificador de tamaños contará de una malla superior de 14 # Tyler y la malla inferior será de 10 # Tyler, de esta manera la malla superior actuará como amortiguador de carga sobre el clasificador de tamaños. La muestra clasificada será secada en estufa y posteriormente fundida, mientras que el producto final alimentará el proceso siguiente de molienda.

Molienda: Los equipos de molienda requieren una gran cantidad de energía, ya que la superficie de reducción es cada vez más pequeña, por ello la determinación del tipo de equipo a utilizar está directamente relacionado con la potencia que debe entregar el motor para llevar una partícula de un tamaño a otro, esto se determina con un ensayo a escala laboratorio denominado Ensayo de Bond [7, 9]. Para las escorias el índice de Bond determinado fue:

$$W_i = 17 \text{ kw h tc}^{-1}$$

Determinación de la potencia del motor del molino: El trabajo necesario a realizar por el molino es igual a:

$$W = 17 \frac{\text{kw hr}}{\text{Tn corta}} * 0,1354 \frac{\text{Tn}}{\text{hr}} * 1,102 \frac{\text{Tn Corta}}{\text{Tn}} = 3,397 \text{ kw}$$

$$\text{HP} = 3,397 \text{ kw} * 1,3 \frac{\text{HP}}{\text{kw}} * 1,7 = 7,507 \text{ HP}$$

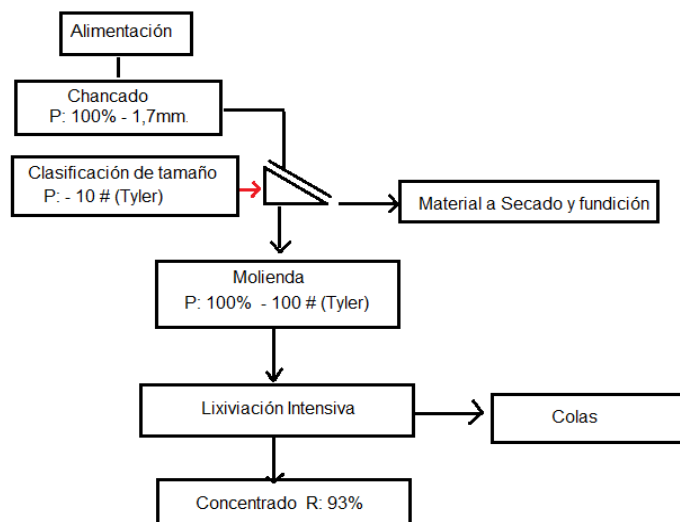
El factor 1,7 se utiliza para el caso de molienda en un circuito abierto y para obtener un porcentaje de 98% de eficiencia en los productos de molienda. Finalmente analizando en un catálogo de Molinos DEVER, se determinó que el molino necesario es de 3 x 5" con una potencia nominal de 25 HP y 1200 RPM [7, 10].

Lixiviación Intensiva: El equipo de lixiviación intensiva consiste en un módulo de alimentación con el agregado de solución cianurada a altas concentraciones, agregado de peróxido de hidrogeno y con las siguientes condiciones de operación [8, 11]: Tonelaje a tratar: $0,135 \text{ th}^{-1}$, tiempo de lixiviación: 48 h, porcentaje de sólido en peso 10%, concentración de cianuro 2 %, concentración de Oxígeno 20 ppm, pH: 13, mientras que el reactor de lixiviación intensiva tendrá las siguientes características: Modelo 150BA, cono de alimentación de $2,5 \text{ m}^3$, potencia total instalada 8,25 kw, longitud de 2270 mm, diámetro de 1000 mm, ratio de alimentación y descarga de 5 a 10 t h^{-1} , concentración de cianuro a controlar en la descarga del reactor de 2 % (2000 ppm), nivel de oxígeno entre 0 – 30 ppm, ley de alimentación de oro entre 50 – $3000 \text{ g t}^{-1} \text{ Au}$.

El material producto de fundición de concentrados será triturado en una chancadora de mandíbulas en una etapa hasta obtener un producto de $-1,7 \text{ mm}$. Posterior a ello será clasificado en húmedo en un clasificador de doble deck, aquí se extraerá el oro grueso que se libera por encima de 10#, el mismo será secado y fundido. Mientras que el producto de clasificación constituirá la alimentación fresca del molino de bolas del cual se obtendrá un

producto 100% - 100 #, finalmente el producto de molienda será alimentación fresca al circuito de lixiviación intensiva.

Diagrama de circuito



Balance Metalúrgico.

En la siguiente planilla se presenta un balance metalúrgico de leyes y finos según el circuito de procesamiento para el tratamiento a escala industrial.

Tabla 3: Balance metalúrgico con clasificación granulométrica.

Alimentación	Ley de alimentación	Fino Alimentación	Recuperación en Clasif. Gran.	Colas	Concentrado
(t)	Au (g t ⁻¹)	Au (g)	Au (%)	Au (g)	Au (g)
1.62	233	377.46	63	139,66	237.79

Tabla 4: Balance metalúrgico con Lixiviación intensiva.

Alimentación	Ley de alimentación	Fino Alimentación	Recuperación en Lixiv. Int.	Colas final	Concentrado
(t)	Au (g t ⁻¹)	Au (g)	Au (%)	Au (g)	Au (g)
1.62	86,2	139,66	93	9,77	129,88

Principales Equipos y componentes: Chancado: Tolva de alimentación con capacidad de 2,5 (t), Monorriel de 6 m capacidad 3 (t), chancador de mandíbulas 320 x 250 mm, potencia 7,5 cv, clasificador de tamaño de doble deck para clasificación en húmedo, molino de bolas 3' X 5' MQ, tanque para formación de pulpas y alimentación al circuito de lixiviación intensiva capacidad 2 m³, reactor de lixiviación intensiva 150BA de capacidad 5 a 10 (t), sistema de extracción de polvo modelo RA450 con una potencia de 4 HP, bomba de piso para 15 m³ h.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo una recuperación de Oro de 97% por lo que se prevé una pérdida de un 4% en las colas finales del proceso, por lo que el circuito de proceso es económicamente rentable. Además, se utilizará el circuito de precipitación Merrill Crowe (precipitación con cinc en polvo), por lo tanto, las soluciones ricas que se obtendrán alimentarán el circuito principal.

- La cianuración es efectiva siempre que el oro se encuentre liberado y se anule el efecto refractario de la sílice.

REFERENCIAS

1. R. Q. Honaker and W. R. Forret. "Advances in Gravity Concentration" Publishi by the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Inc. 2.003.
2. J.O. Marsden, C.L. House. The chemical of gold extraction, SME Publisher, ISBN 978-87335-240-6, 2006.
3. R.Burt. "Gravity Concentration". Develpomentis in Mineral Procesing. Elsiever Amsterdam 1.984.
4. R. Burt. The role of gravity concentration in modern processing plants. Minerals Engineering, Vol. 12, N° 11, 1291-1300, 1999.
5. SME. "Mineral Processing, Hadboock" Weiss Editor 1985.
6. Superintendencia de Planta. "Cianuración, lixiviación acida y Neutralización". Agua de la falda S.A. Potrerillos. 1.998.
7. Catalogo Molinos DENVER.
8. Gekko Systems. InLine leach reactor: Acontinuous, intensive, cianydaton, process, for the recovery of free or sulphide gold concentrate. www.gekkos.com.
9. F.W. McQuiston Jr. In Weiss, N.L. (Ed.), SME Mineral Processing Handbook, vol. 2. 1985.
10. G. Ofori-Sarpong, R.K. Amankwah. Comminution environment and gold particle morphology: Effects on gravity concentration. Minerals Engineering, Vol. 24, Technical note, 590-592, 2011.
11. R.J. Longley, A. McCallum, N. Katsikaros. Intensive cyanidation: onsite application of the InLine Leach Reactor to gravity gold concentrates. Minerals Engineering, Vol. 16, 411-419. 2003.

RECICLADO DE ALEACIONES PARA DESARROLLO DE MATERIALES DE ALTO VALOR AGREGADO ALLOYS RECYCLING FOR THE DEVELOPMENT OF HIGH VALUE ADDED MATERIALS

Obregón, S.A.^{1/2}, Esquivel, M.R.^{1/2/3}

¹ Centro Atómico Bariloche, CONICET, Av. Bustillo km 9.5, (8400), Bariloche, Argentina.

² CRUB, Universidad Nacional del Comahue, Quintral 1250, Bariloche, Argentina.

³ Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina
esquivel@cab.cnea.gov.ar.

RESUMEN

Se obtuvo un óxido a partir de la aleación Mischmetal, de composición nominal $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,52}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}$. Se realizaron mediciones cinéticas y termodinámicas de la formación del óxido correspondiente por DSC. Se analizó la estructura y microestructura mediante XRD. Se estudió la morfología por SEM y la composición elemental por EDS.

Se obtuvo el $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,52}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}\text{O}_2$ a partir de la oxidación controlada en aire para $T > 60$ °C. La estructura obtenida es asignada al GE $Fm3m$ con los lantánidos distribuidos aleatoriamente en las posiciones de Wyckoff 4a y con oxígeno asignado a la posición 8c. El parámetro de celda calculado a partir de refinamientos estructurales obtenidos por el método Rietveld es $a = 5,480(0)$ Å para un $\chi^2 = 1$. La reacción de formación ocurre en un solo evento exotérmico.

Se determinó que es posible obtener un óxido aplicable a celdas de combustible a partir de aleaciones de escaso valor comercial.

Palabras Clave: reciclado, SEM, reacciones gas-sólido, DSC.

ABSTRACT

An oxide of the mischmetal alloy is obtained. Mischmetal used in this work is of nominal composition $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,52}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}$. Kinetics and thermodynamics measurements were done by DSC. Structure and microstructure parameters were analyzed by XRD. Morphology was studied by SEM. Elemental composition is analyzed by EDS.

$\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,52}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}\text{O}_2$ is obtained in controlled air atmosphere for $T > 60$ °C. The structure assigned to the oxide is the one of SG $Fm3m$. In the structure, lanthanides are randomly distributed in Wyckoff positions 4a and oxygen is assigned to positions 8c. The cell parameter calculated from the structural refinements obtained by the Rietveld method is $a = 5,480(0)$ Å for a $\chi^2 = 1,3$. The $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,52}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}\text{O}_2$ formation occurs in a one-stage exothermal event.

It is determined that it is possible to obtain and oxide applicable in fuel cells from low commercial value alloys.

Keywords: recycling, SEM, gas-solid reactions, DSC.

INTRODUCCIÓN

La metalurgia extractiva de lantánidos es un proceso complejo debido a la similitud química entre los miembros del mismo período (La-Lu), lo que transforma la extracción y separación

de los metales puros en una operación unitaria de costo elevado [1]. Sin embargo, los metales y/o aleaciones obtenidas como productos intermedios en aquel proceso global pueden tratarse fisicoquímicamente y convertirse en un producto de alto valor agregado.

Entre estas aleaciones obtenidas como subproducto, la más común y versátil se denomina *Mischmetal*. Esta denominación genérica incluye un largo inventario de composiciones y estructuras cristalinas. La composición nominal es mayormente dependiente del método de síntesis, el cual está a su vez, relacionado con la composición del mineral del cual proviene el metal [2-3]. A pesar del incremento del uso de esta aleación en distintas aplicaciones relacionadas con energías limpias, poco se conoce sobre la termodinámica y estabilidad termal del material y escasos datos están disponibles en la bibliografía [4-5]. Estos parámetros son necesarios para poder definir cuáles son las características del material que puedan ser aprovechadas para ser destinadas a las distintas aplicaciones.

La posibilidad de utilizar estas aleaciones de bajo valor agregado en electrolitos y filtros purificadores para suministro de fluidos a celdas de combustible, recuperando aleaciones de bajo valor agregado y transformándolas en óxidos utilizables en estas aplicaciones ha motivado la elaboración de este trabajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

La aleación utilizada consistió en trozos pulverizados mecánicamente de *Mischmetal* de composición nominal $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,57}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}$ (Mm, Alpha Aesar, 99,7%). La composición nominal fue verificada por Análisis por Activación Neutrónica (AAN) utilizando patrones de CeO_2 (Reacton, 99,99%) y La_2O_3 (Reacton, 99, 99%) y por espectroscopía dispersiva en energías (EDS, Nova NanoSEM 230, FEI). La estructura y microestructura de reactivos y productos fue estudiada por XRD (PANalytical Empyrean). La estructura fue refinada utilizando el método Rietveld a través del software FULLPROF [6]. La morfología de los sólidos analizados fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM, Microscopio SEM 515, FEI Nova NanoSEM 230). Se realizaron mediciones cinéticas y termodinámicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC, TA 2910 calorímetro). Las mediciones fueron hechas bajo atmósfera de aire estanco y Ar en flujo ($122 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Para realizar las mediciones calorimétricas, se pesaba una muestra de 10 mg en balanza analítica en cápsulas de aluminio. Se sellaba la cápsula y la misma era colocada en el calorímetro en atmósfera de Ar en flujo durante 10 min ($122 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Luego el flujo de Ar era cerrado y se realizaba el calentamiento de la muestra con aire estanco utilizando una rampa de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y posterior enfriamiento a $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los tratamientos térmicos de las aleaciones fueron realizados en diversos hornos eléctricos de alta temperatura. En estos hornos, la muestra de masa pesada en la balanza analítica fue colocada en un porta-muestra de alúmina en un horno. El programa de calentamiento incluía una velocidad de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, las isotermas de la temperatura de trabajo ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, y de enfriamiento a $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la aleación precursora.

En la Figura 1a, se presentan las partículas de la aleación precursora $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,57}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}$. La misma presenta discontinuidades e in-homogeneidades superficiales debido a que el método de obtención es a través de electrólisis en medio acuoso y por remoción directa de la aleación del cátodo obtenido como resultado del proceso. Los trozos originales tienen un tamaño del orden de centímetros y para realizar las mediciones estructurales y termodinámicas el mismo fue cepillado de la superficie. Los difractogramas correspondientes

a esta estructura se presentan en la Figura 2.a La microestructura se evidencia por los picos anchos observados en el difractograma. Una mezcla de fases micro y nano-cristalinas es detectada.

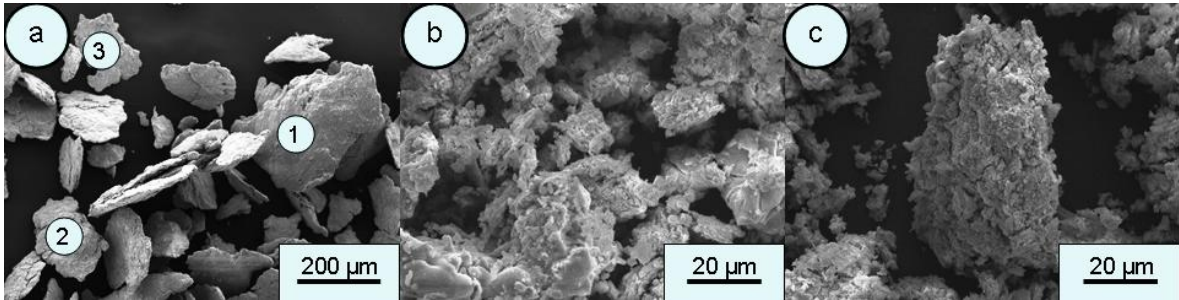


Figura 1. Micrografías SEM. a) Aleación inicial. b) Tratada a 100 °C. c) Tratada a 600 °C.

La caracterización de estas fases no es posible utilizando esta técnica porque la aleación no fue obtenida en condiciones de equilibrio, lo que significa que fases de baja y alta temperatura pueden estar presentes en el difractograma. Sin embargo, algunas de estas fases pueden ser determinadas como iso-estructurales a algunas fases puras. Los números de identificación PDF se muestran en la Figura 2.a mientras que algunos picos permanecen sin identificar en la Figura.

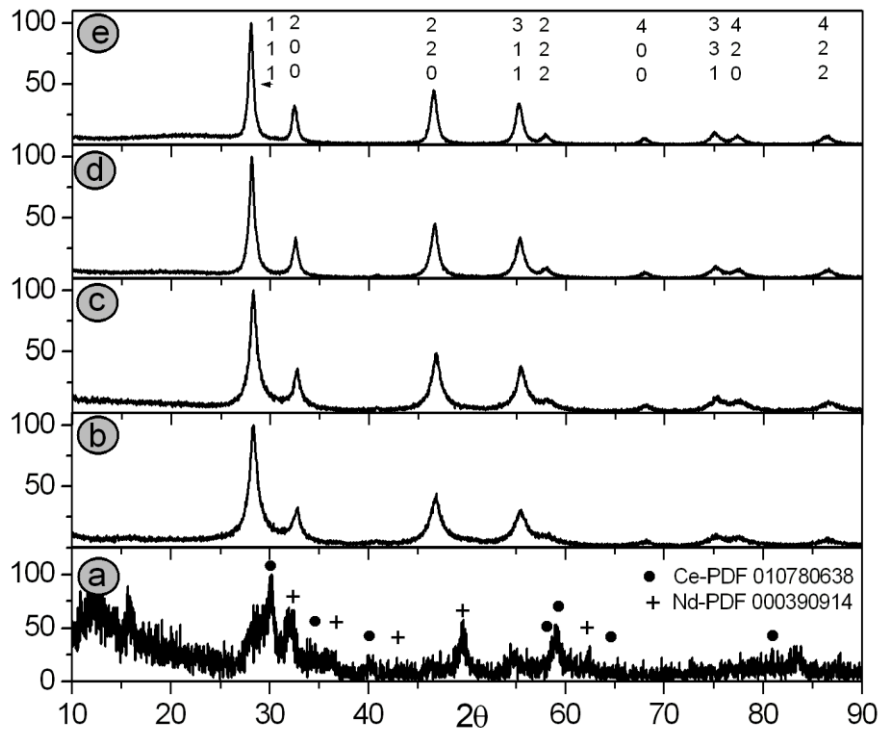


Figura 2. Difractogramas. a) Aleación inicial. Muestras tratadas en aire a distintas T por 24h. b) 100 °C. c) 200 °C. d) 250 °C. e) 600 °C.

En la Tabla 1, se muestra las mediciones de composición obtenidas por AAN y EDS. Las mediciones por AAN son volumétricas y las obtenidas por EDS se practicaron puntualmente y en áreas superficiales extendidas. En la Tabla, se resumen los valores puntuales hallados en

los puntos indicados como 1, 2 y 3 en la Figura 1.a. Como se puede observar claramente, la técnica de AAN es mucho más poderosa y con un grado de detección mayor.

Tabla 1. Composición de mischmetal obtenida por AAN y EDS. La composición nominal (% atómico) es Ce (52) La (25) Nd (17) Pr (6).

Muestra/Técnica	Número	Composición elemental (% en masa)			
		Ce	La	Nd	Pr
Polvo/ /EDS de Imagen SEM Figura 1.a	1	52 ± 3	25 ± 3	17 ± 3	6 ± 3
	2	52 ± 3	27 ± 3	16 ± 3	5 ± 3
	3	51 ± 3	26 ± 3	17 ± 3	6 ± 3
Medición volumétrica de AAN		52 ± 0,01	25 ± 0,01	17 ± 0,01	6 ± 0,01

Reactividad y Termodinámica de la formación de $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,57}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}\text{O}_2$

En la Figura 3, se muestra la curva no isotérmica del calentamiento de la aleación precursora en aire a $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. La curva tiene un inicio (on set) de reacción a 60 °C . A partir de esa temperatura se observa una serie de evoluciones exotérmicas con un pico máximo a $290 \pm 2\text{ °C}$. Esta serie de evoluciones exotérmicas tiene una temperatura de finalización de 425 °C .

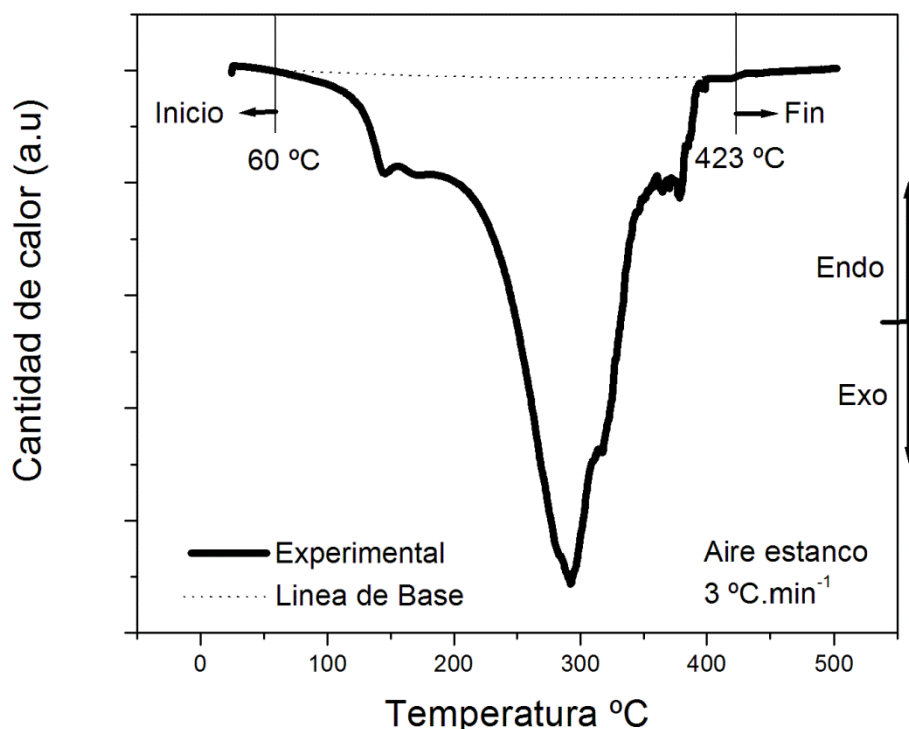
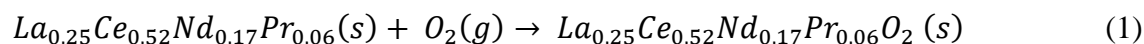


Figura 3. Curva no-isotérmica de DSC.

Considerando los productos de reacción observados en las Figuras 2 b,c,d,e. Se deduce que la evolución térmica global se corresponde con la siguiente ecuación:



Los cálculos de cambio de entalpía realizados en función de la integral de calor de la curva no isotérmica de DSC de la Figura 3 dan como resultado un valor de $\Delta H = 895 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para la formación de este óxido de acuerdo a la ecuación (1). Este valor es razonable, considerando que los valores correspondientes a la formación de CeO_2 y PrO_2 son $\Delta H_f = 1089 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $\Delta H_f = 959,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. [7-8].

Estructura y microestructura de $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,57}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}\text{O}_2$

Los valores estructurales y microestructurales de la fase presente en los difractogramas de la Figura 2 b,c,d,e se resumen en las Tablas 2 y 3. Puede notarse la influencia de la temperatura en los parámetros de celda por comparación directa de los valores de la Tabla 3.

Tabla 2. Parámetros estructurales de $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,52}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}\text{O}_2$ obtenido a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por refinamiento Rietveld usando software Fullprof [6].

GE	UF	Parámetros de celda		Posiciones atómicas			χ^2
		a/Å	α	M	Wy	(x,y,z)	
<i>Fm3m</i>	4	5,470(3)	90	La/Ce/Nd/Pr	4a	(0,0,0) (0,1/2,1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0)	1,3

Tabla 3. Valores microestructurales para direcciones hkl seleccionadas de la fase $\text{Ce}_{0,52}\text{La}_{0,25}\text{Nd}_{0,17}\text{Pr}_{0,06}\text{O}_2$ Cálculo fue hecho de acuerdo al método sugerido por Langford y col[9].

Muestra	T $^\circ\text{C}$	hkl	$D (\text{Å}) \pm 10$	s (%)
Figura 2b	100	111	110	0,24
		200	125	0,15
		220	100	0,15
Figura 2c	200	111	130	0,20
		200	165	0,16
		220	170	0,13
Figura 2d	250	111	200	0,13
		200	240	0,08
		220	170	0,09
Figura 2e	600	111	250	0,11
		200	350	0,07
		220	220	0,07

Nótese asimismo, que la formación de este óxido produce cambios morfológicos importantes en la muestra. Se observa en las Figuras 1 a., 1.b. y 1.c que la superficie es alterada por la formación de óxidos. Esta nueva estructura es incoherente en la matriz de la aleación. Por lo tanto, la superficie presenta quiebres y fisuras. Esta nueva morfología predomina en las Figuras 1.b y 1.c. Conforme aumenta la temperatura, estas partículas de menor tamaño general alojan dominios cristalinos más grandes como se deduce de los valores de tamaño de D mostrados en la Tabla 3. Este cambio está asociado a un relajamiento general de la estructura como se deduce de los valores de s , el cambio de deformación del parámetro de celda.

CONCLUSIONES

Las aleaciones de mischmetal son productos secundarios de la obtención de los metales de lantánidos. Es posible obtener a partir de ellas óxidos con destino cierto y buscado en aplicaciones tecnológicas como electrolitos y filtros purificadores de fluidos de alimentación. En este trabajo, se obtuvieron las características estructurales, micro-estructurales, termodinámicas y de estabilidad térmica del óxido producido a partir de la aleación de acuerdo a la ecuación (1). Este tipo de material es buscado para conformar electrolitos y filtros purificadores de fluidos de alimentación a celdas de combustible.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) PICT 0092-2011 y Universidad Nacional del Comahue (04/B183) por financiamiento parcial de este trabajo

REFERENCIAS

1. C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, N. “Extractive metallurgy of rare earths”, *International Material Reviews*, 37, 5, 197-248. 1997.
2. P.E. Palmer, H.R. Burkholder, B.J. Beaudry, K.A.Gschneidner Jr, K.A. “The preparation and some properties of pure misch metal”, *Journal of the Less-common metals*, 87, 135-148. 1982.
3. T.E. Amer, W.M. Abdella, G.M. Abdel Wahab, E.M El-Sheikh E.M. “A suggested alternative procedure for processing of monazite mineral concentrate”, *International Journal of Mineral Processing*, 125, 10, 106-111. 2013.
4. M.R. Esquivel, E. Zelaya, J.J. Andrade Gamboa, S.A. Obregón. “Two-fold materials for hydrogen energy applications: synthesis and characterization”. *Procedia Materials Science*, 1, 172-179. 2012.
5. A.V. Virkar, G. Tao. “Reversible high temperature cells for power generation and hydrogen production using mixed ionic electronic conducting solid electrolytes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 5561-5577. 2015.
6. J. Rodriguez-Carvajal, Satellite meeting on powder diffraction. *Proceedings of the Fifteenth Conference of the International Union of Crystallography*, Toulouse, France, vol. 127; 1990.
7. F.B.Baker, E.J. Huber, C.H. Holley, N.H. Krikorian, “Enthalpies of formation of cerium dioxide, cerium sesquicarbide and cerium dicarbide”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 3, 1, 77-83.1971
8. S.A. Gramsch, L.R. Morss, L.R. “Standar molar enthalpies of formation of PrO_2 and SrPrO_3 : the unusual thermodynamic stability of AProO_3 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$)”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 27, 5 551-560. 1995.
9. J.L. Langford, R. Delhez, T.H.H. De Keijser, E.J. Mittemeijer. “Profile analysis for microcrystalline properties by the Fourier and other methods”, *Australian Journal of Physics*, 41, 173-187. 1998.

RESUSPENSIÓN DE SUELOS MINEROS: ESTUDIO POR VIBRACIÓN RESUSPENSION OF MINERAL SOILS: A STUDY BY VIBRATION

Balladore, F.¹, Benegas, O.A.², Uñac, R.O.², Vidales, A.M.²

¹Departamento de Minería, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, D5700HHW San Luis, Argentina.

²INFAP-UNSL-CONICET, Departamento de Física-FCFMyN, Ejército de los Andes 950, D5700HHW San Luis, Argentina.
avidales@unsl.edu.ar

RESUMEN

La explotación abierta de minerales, y las distintas operaciones llevadas a cabo en las plantas de tratamiento y producción, provocan la resuspensión de partículas finas a la atmósfera. Éste es un problema importante para la preservación ambiental, para la salud de operarios y poblaciones cercanas y para la circulación de carga y descarga de vehículos en planta.

Los mecanismos que provocan el despegue de partículas ya depositadas sobre una superficie son variados. En particular, vibraciones y movimientos provocados por tránsito de camiones, explosiones y vientos son las causas más comunes. Si una partícula de polvo depositada sobre una superficie es puesta en movimiento, puede resuspenderse por efecto del flujo de aire que la rodea. Por ello, un estudio básico de las condiciones bajo las cuales se produce el movimiento de partículas finas resulta de mucha ayuda para predecir posibles fuentes de contaminación ambiental en un sitio minero.

Estudiamos aquí las frecuencias y amplitudes bajo las cuales se inicia el movimiento de partículas finas en un depósito sometido a vibración sinusoidal vertical. Se emplean muestras de suelo dentro de la granulometría típica encontrada en una planta de producción de cemento. Se determinan los diagramas de movimiento en función del tamaño de las partículas. Según los resultados, podrían determinarse las condiciones más favorables para evitar o disminuir el problema de la resuspensión en situaciones similares a las estudiadas aquí.

Palabras Clave: resuspensión, medioambiente, suelo.

ABSTRACT

The open exploitation of minerals, and the various operations carried out in production plants, causes resuspension of fine particles into the atmosphere. This is an important environmental problem, involving workers and nearby towns' health and it is also a complication for the movement, loading and unloading of vehicles in the plant.

The mechanisms that cause the takeoff of already deposited particles on a surface are varied. In particular, vibrations and movements caused by truck traffic, explosions and winds are the most common causes. If a dust particle is deposited on a surface set in motion, it becomes a candidate to be resuspended by the effect of the airflow surrounding it. Therefore, a basic study of the conditions under which the movement of fine particles occurs is very helpful to predict potential sources of environmental pollution in a mining site.

We study here the frequency and amplitude conditions under which the movement of fine particles starts in a reservoir subjected to a vertical sinusoidal vibration. Soil samples are used within the typical grain size found in a cement production plant. Movement diagrams are determined depending on the particle size and thickness of the deposited layer. According to

the results, one could determine the most favorable conditions to avoid or reduce the problem of resuspension in other scenarios similar to the one studied here.

Keywords: resuspension, environment, soil.

INTRODUCCIÓN

La minería produce diversos factores que afectan al medio ambiente. Un factor preponderante es el polvo que está presente en todas las operaciones mineras (voladura, carga, transporte, trituración, etc.) y tanto su composición como su granulometría son determinantes. La composición importa porque algunos minerales contienen metales con efectos tóxicos. Por otra parte, la granulometría es relevante puesto que las partículas de tamaño inferior a $10\mu\text{m}$ ingresan al sistema respiratorio alcanzando los pulmones, donde pueden quedar acumuladas y generar graves daños al mismo. Las partículas menores a $2,5\mu\text{m}$ son aún más peligrosas, pues se mantienen en suspensión en el aire, pudiendo desplazarse largas distancias. Como se mencionó anteriormente, las explotaciones mineras a cielo abierto son fuentes bien conocidas de contaminación ambiental en lo que hace al problema de la resuspensión de polvos a la atmósfera. La resuspensión es un fenómeno físico que consiste en la puesta en suspensión de partículas ya depositadas sobre una superficie, provocada por un agente externo como puede ser una corriente de aire, vibraciones, impactos, entre otros.

Son muchos los mecanismos que provocan el despegue de partículas ya depositadas sobre una superficie en un sitio de explotación. Las vibraciones y movimientos provocados por el tránsito de camiones, las explosiones y las corrientes de aire son las causas más comunes.

En este trabajo se estudian las condiciones bajo las cuales se inicia el movimiento de partículas finas en un depósito de polvo con cierto espesor, sometido a una vibración sinusoidal vertical con distintas frecuencias y amplitudes. Se elige esta forma de excitación debido a que la misma es fácil de conseguir y reproducir en el laboratorio y se asemeja a muchas de las perturbaciones presentes en las plantas de explotación minera.

EXPERIMENTOS DE VIBRACIÓN

Para someter a vibración la muestra de suelo, se monta un equipo experimental que consiste en un generador de ondas mecánicas sinusoidales, que posee un vástago que vibra a una dada frecuencia y amplitud según la selección deseada y conectado a un amplificador. Al vástago se une un cilindro de acrílico en el que se deposita una cierta cantidad de suelo de cierta granulometría. Se elige una determinada amplitud de movimiento y se barre en frecuencias crecientes hasta determinar el umbral a partir del cual comienza a observarse el movimiento de la mitad de la capa superficial del suelo depositado. Se repite la experiencia un cierto número de veces para promediar resultados. Una vez determinada la frecuencia umbral, se cambia la amplitud de vibración y comienza un nuevo proceso de barrido en frecuencia.

Tabla 1. Granulometría de los suelos ensayados.

Tamiz	Abertura Tamiz	Peso(gr)	% RETENIDO	% PASANTE
#10	1,165	-	0%	100%
#32	0,495	1,54	43%	57%
#100	0,147	1,58	45%	55%
#140	0,104	0,32	9%	91%
#200	0,074	0,07	2%	98%
FONDO	<0,074	0,04	1%	99%
		3,55	100%	0

El suelo analizado corresponde a una muestra tomada del camino principal de cantera de una empresa de cementos local. Aquí es donde mayores problemas de contaminación se presentan por el transporte de materiales. La granulometría usada comprende los tamaños mostrados en la Tabla 1. Se descarta la muestra todo material que retuviera el tamiz #10 o el pasante de #200. Las muestras fueron separadas en las distintas granulometrías por tamizado.

Las cuatro familias de tamaños usados fueron para #10 $<\phi < \#32$, #32 $<\phi < \#100$, #100 $<\phi < \#140$ y #140 $<\phi < \#200$. También se utiliza una muestra de la mezcla granulométrica tal como se encontraba en sus proporciones originales, pero extrayendo los tamaños mayores a #10 (1,165mm) y menores a #200 (0,074mm).

Se comprueba el efecto del espesor de la cama de polvo en los ensayos. Se prueban espesores de 1, 2 y 4 cm, no observándose dependencia en los resultados, al menos apreciable dentro de los errores de medida. Por lo tanto, se opta por utilizar el espesor de un centímetro para todas las determinaciones.

Los ensayos se realizan tanto en muestras en seco para las distintas familias granulométricas como para la mezcla de todas las familias de tamaños, siguiendo las proporciones en que se encontraban los distintos tamaños en el suelo original. Además, se realizan ensayos con distintos grados de humedad para la mezcla y para la granulometría más pequeña.

Para los ensayos con humedad, se prepara 200gr de muestra de suelo y se procede a agregar agua destilada a la muestra a través de una pipeta, hasta conseguir la humedad deseada. El registro de la misma se determina mediante un analizador de humedad en condiciones de temperatura y rampa de calentamiento controladas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los resultados para las frecuencias críticas en función de la amplitud del movimiento oscilatorio para el caso de muestras de suelo secas. En el tercer eje se coloca el tamaño medio de las partículas de suelo pertenecientes a las distintas familias granulométricas definidas. Hay que tener en cuenta que la escala de tamaños es logarítmica debido al amplio rango presente. En dicha figura, los símbolos representan un tamaño medio de 1,075mm (cuadrados); 0,324mm (círculos); 0,126mm (triángulos) y 0,0895mm (estrellas), respectivamente. Como puede apreciarse claramente, existe un marcado cambio en el comportamiento de la frecuencia crítica a partir de la cual comienza el movimiento de las partículas en la superficie a medida que la amplitud aumenta. La zona por encima de las curvas corresponde a la zona de movimiento, mientras que la parte inferior, corresponde a la zona de estabilidad de la superficie del lecho granular. Por lo tanto, en términos generales y para todas las familias, si la perturbación posee una amplitud considerable, el movimiento incipiente de los granos en la superficie comienza a frecuencias más bajas.

En la Figura 2, se grafica solamente la dependencia de la frecuencia crítica con la amplitud, para las distintas familias de tamaños y también para la mezcla representativa del suelo utilizado, siempre en seco. Para las tres familias de mayor tamaño medio, la frecuencia cae significativamente cuando la amplitud aumenta de 4mm a 6mm. La forma de estas tres curvas es bastante similar, con un ligero corrimiento hacia valores más grandes de frecuencia para el tamaño 0,126mm. Por otro lado, para el caso de 0,090mm, la caída de la frecuencia crítica se observa a amplitudes mayores, es decir, la zona de estabilidad es mayor que para granos más grandes, resultando más difícil poner en movimiento y posterior resuspensión a las partículas. No obstante, hay que tener en cuenta que, una vez puestas en movimiento las partículas de polvo, les resulta más fácil permanecer en suspensión que a los granos más grandes. En el caso de la mezcla, vemos que su comportamiento se parece al de las familias de tamaños grandes para bajas y altas amplitudes. En cambio, a amplitudes intermedias, la

caída en la frecuencia crítica se retrasa y el comportamiento tiende a parecerse más al de los polvos.

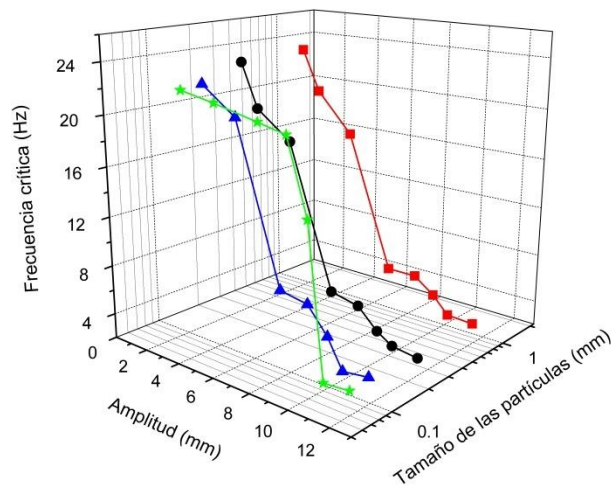


Figura 1. Frecuencia crítica vs. amplitud de la oscilación en las experiencias en seco.

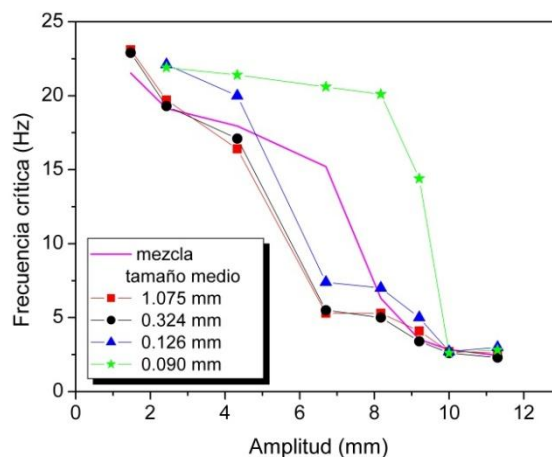


Figura 2. Frecuencia crítica vs. amplitud para cada granulometría y para la mezcla.

Sin embargo, cuesta menos poner en movimiento las partículas de la mezcla que las de polvo. Esto se explica teniendo en cuenta los efectos de segregación que aparecen cuando un medio granular polidisperso es sometido a vibración. Es conocido que cuando una muestra es vibrada, a densidades semejantes [1, 2], los granos de mayor tamaño tienden a migrar hacia la superficie. Por lo tanto, a medida que ocurren las oscilaciones, el proceso de segregación comienza y los granos más grandes ascienden hacia la superficie, aumentando la proporción de partículas de mayor tamaño en la misma, dominando el comportamiento y haciendo que la curva de frecuencias obtenida se parezca más a la de familias granulométricas de mayor tamaño. Si bien esto podría interpretarse como una desventaja (la zona de movimiento aumenta) debe tenerse en cuenta que las partículas en movimiento son de mayor tamaño, lo que significa que, de algún modo, están cubriendo a las partículas de polvo que se encuentran con mayor probabilidad en las capas inferiores. Por lo tanto, la puesta en suspensión por otro tipo de mecanismos en forma simultánea a la vibración (viento, por ejemplo) sería más difícil en el caso de la mezcla por la mayor proporción de granos de mayor tamaño en la superficie. Todo lo anteriormente discutido puede relacionarse, además, con el efecto de compactación

en función de la amplitud de la vibración del medio granular [3]. Como se ha demostrado, a bajas amplitudes la compactación es mayor y decrece cuando la amplitud aumenta. Esto justifica en parte los altos valores de las frecuencias críticas a bajas amplitudes. Por otro lado, es necesario destacar que el efecto de compactación es más pronunciado cuando la distribución de tamaño de las partículas es más amplia, como ocurre aquí en el caso de los polvos, hecho que contribuye a explicar el comportamiento encontrado para los finos. Para cuantificar el efecto de la humedad sobre el movimiento incipiente de los granos, se realizaron experiencias sobre el mismo suelo anterior pero agregándole humedad. En la Figura 3 se ve la frecuencia crítica para el caso de la mezcla con distintos grados de humedad. Los valores de humedad reportados corresponden a los medidos sobre la muestra una vez homogeneizada con el agua, antes de ser depositada en la plataforma vibrante. Si bien el comportamiento se asemeja al del suelo seco, se pueden distinguir dos casos. Hasta aproximadamente el 3% de humedad, el movimiento de las partículas se dificulta sólo hasta una amplitud del orden de 4,5 mm, zona donde comienza la rodilla de decaimiento. Por otra parte, para valores superiores al 3%, la presencia de humedad dificulta el movimiento de los granos hasta mayores amplitudes (6,7 mm). La frecuencia luego decae y el comportamiento se parece más al resto de los casos. Curiosamente, los datos para humedad de 4%, coinciden bastante bien con el caso seco. Sin embargo, no debe perderse de vista que el movimiento de los granos en el caso húmedo, corresponde a una dinámica muy diferente al caso seco.

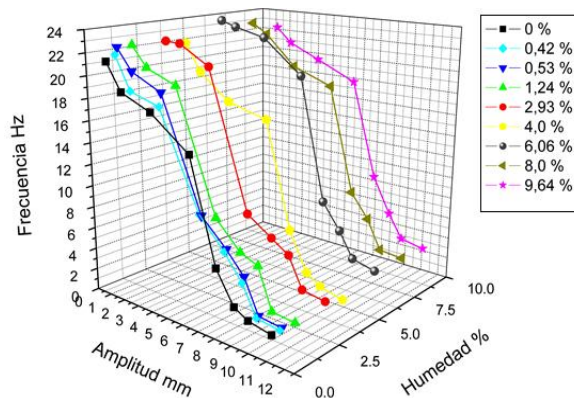


Figura 3. Frecuencia crítica para las mezclas con humedad.

De las experiencias, se observa que la presencia de humedad promueve la aglomeración de polvos y partículas grandes. Sin embargo, el proceso ofrece ciertas características no lineales. A baja humedad, se forman puentes capilares entre partículas, creándose una red de contactos diferente al caso seco. Esto obstaculiza el movimiento, sobre todo a bajas amplitudes. Si la amplitud aumenta, los puentes se rompen, formándose pequeños aglomerados que inician movimiento con igual facilidad que para las partículas grandes secas [4].

Si bien agregar humedad suele ser favorable para evitar la resuspensión, diagramas como los presentados demuestran que la puesta en movimiento de los granos no necesariamente se ve impedida por el agregado de mayor volumen de líquido. Por el contrario, a partir de cierto límite, a mayor humedad se facilita el movimiento de los granos. Esto es importante por dos razones. Por un lado, si bien los granos son más grandes (aglomeración) pueden resuspenderse por una acción mecánica apropiada (ej. vientos). Por otro lado, el movimiento de los granos (aunque no se resuspendan) facilita la evaporación, ya que aumenta la superficie de intercambio con el ambiente al pasar de una superficie plana a una granulada.

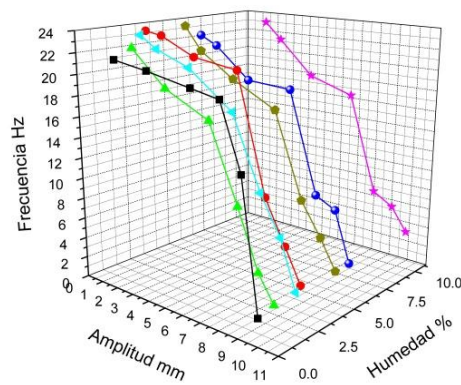


Figura 4. Frecuencia crítica para los polvos (0,09mm) con humedad.

En la Figura 4 se muestran los resultados para polvos finos con humedad. Hay un cambio de posición de la rodilla respecto al caso seco. A bajas amplitudes, existe una humedad óptima para retrasar el movimiento de los granos. Diríamos que, a mayor humedad, comienza un proceso de aglomeración del polvo por la no uniformidad de los puentes capilares. Aumenta así el número y tamaño de aglomerados, que se mueven con mayor facilidad, disminuyendo el valor de la frecuencia crítica. A humedades intermedias, el número de puentes aumenta, dificultando el desprendimiento de las partículas de aglomerado. A altas humedades, el proceso de saturación de líquido provoca una disminución en las fuerzas capilares y vuelve a ser más fácil la formación de aglomerados y la disminución de las frecuencias críticas [5].

CONCLUSIONES

Para suelos sometidos a una vibración similar al rango de amplitudes intermedias como las generadas aquí, se podría mitigar la resuspensión con el agregado de una capa con granulometría entre malla 10 y 32, ya que su puesta en movimiento resulta más difícil.

No necesariamente una adición de mayor humedad es beneficiosa para evitar la resuspensión. Más aún, si se tiene en cuenta que todo proceso de movimiento de los granos conlleva una evaporación de la humedad, un porcentaje del orden del 3% resultaría más razonable para controlar la resuspensión que un porcentaje del 10%. Esto implicaría un modo de calibrar el gasto de agua, fundamental en muchas zonas de explotación minera.

REFERENCIAS

1. M. Pica Cimarra, M. D. De Vizia, A. Fierro, M. Tarzia, A. Coniglio, M. Nicodemi. "Granular Species Segregation under Vertical Tapping: Effects of Size, Density, Friction, and Shaking Amplitude". *Physical Review Letters*. 96; 058001. 2006.
2. R. O. Uñac, J. G. Benito, A. M. Vidales, L. A. Pugnaroni. "Arching during the segregation of two-dimensional tapped granular systems: Mixtures versus intruders". *European Physical Journal E*. 37; 117. 2014.
3. R. O. Uñac, A. M. Vidales, L. A. Pugnaroni. "Simple model for wet granular beds subjected to tapping". *Granular Matter*. 11; 371-378. 2009.
4. N. Ku, C. Hare, M. Ghadiri, M. Murtagh, R. A. Haber. "Effect of mechanical vibration on the size and microstructure of titania granules produced by auto-granulation". *Powder Technology*. 286; 223-229. 2015.
5. X.Z. An, C.X. Li, R.Y. Yang, R.P. Zou, A.B. Yu. "Experimental study of the packing of mono-sized spheres subjected to one-dimensional vibration". *Powder Technology*. 196; 55-55. 2009.

USO DE RESÍDUOS DA MINERAÇÃO NA FERTILIZAÇÃO DE SOLOS NO BRASIL – ESTADO DA ARTE DE PROJETOS DESENVOLVIDOS NO CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM)
THE USE OF MINERAL RESIDUES AS AGROMINERALS TO SOIL FERTILIZATION IN BRAZIL – STATE OF ART OF PROJECTS DEVELOPED AT CENTRE FOR MINERAL TECHNOLOGY (CETEM)

França, S.C.A.¹, Rizzo A. C. L.², Cunha C. D.³, Luz, A. B.⁴, Ribeiro, R.C.C.⁵

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900 Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

¹sfranca@cetem.gov.br, (55) 21 3865-7273; ²arizzo@cetem.gov.br, (55) 21 3865-7345;
³ccunha@cetem.gov.br, (55) 21 3865-7308; ⁴adaoluz@cetem.gov.br, (55) 21 3865-7302
⁵rcarlos@cetem.gov.br, (55) 21 3865-7276

RESUMO

O Brasil é um país de vocação agrícola, com área territorial de 8,5 Mi km² e de solo predominantemente tropical, marcado por elevado grau de intemperismo e carência por nutrientes. Entre os anos de 2000 e 2015 a demanda nacional por fertilizantes à base de NPK cresceu de 6,6 Mi t para 30,2 Mi t. O elevado custo dos fertilizantes convencionais e a dependência de importação, devido à insuficiência da produção doméstica, geram deficiências no suprimento, especialmente para manutenção da agricultura de subsistência. O Centro de Tecnologia Mineral vem desenvolvendo projetos na área dos agrominerais há mais de uma década, no processamento e/ou aplicação direta de resíduos minerais de flogopitito (K e Mg), glauconito (K), serpentinito (Mg, Si), dentre outras rochas como fontes alternativas de nutrientes para a agricultura nacional. Os resultados das pesquisas, em cooperação com faculdades de agronomia do país e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) mostram as vantagens, possibilidades e dificuldades no uso desses agrominerais alternativos.

Palavras Chave: agrominerais; fertilizantes alternativos; agricultura brasileira

ABSTRACT

Brazil is a country suitable for agriculture, with land area of 8.5 Mi km² and predominantly tropical soils, marked by a high degree of weathering and lack of nutrients. Between 2000 and 2015 the domestic demand for NPK fertilizers grew from 6.6 to 30.2 Mi t. The high cost of conventional fertilizers and high dependence on imports, due to the insufficient domestic production, generate deficiencies in supply, especially for subsistence farming maintenance. The Centre for Mineral Technology has been developing projects in the area of agrominerals for more than a decade, focusing processing and/or direct application of mineral wastes like phlogopitite (K and Mg), glauconite (K), serpentinite (Mg, Si), among others rocks as alternative sources of nutrients to the national agriculture. The results of research in cooperation with agricultural colleges and the Brazilian Agricultural Research Center (EMBRAPA) show the advantages, possibilities and difficulties in using these alternative agrominerals.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta índices de desenvolvimento agrícola acima da média mundial, com crescimento médio de 3,6% ao ano, sendo que o agronegócio representou, em 2015, 21,5% do produto interno bruto (PIB) nacional [1,2]. O país vem apresentando um crescimento contínuo da produção agrícola como consequência direta da maior e mais eficiente aplicação de fertilizantes. Assim, além de tornar-se um dos maiores produtores de alimentos no mundo, vem se tornando também um dos maiores consumidores de fertilizantes.

Além do crescimento da produção agrícola voltada para a geração de alimentos, há o crescente aumento do plantio de espécies relacionadas à produção de biocombustíveis (cana de açúcar, soja, mamona). No entanto, a abertura de novas fronteiras agrícolas torna-se cada vez mais limitada em função das deficiências nutricionais dos solos disponíveis para o plantio e cultivo das espécies adequadas. Os solos brasileiros, de características tropicais - com alto grau de intemperismo, são, em geral, carentes dos macronutrientes potássio e fósforo, o que, associado à insuficiente produção interna de matérias primas para fertilizantes, constitui um ponto de sensibilidade da agricultura nacional. Por exemplo, em 2015, do total de fertilizantes entregues ao consumidor, apenas 30% foi de produção nacional [2]. Com base em dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, o consumo de fertilizantes no Brasil é de 58,6 kg/ha de N, 59,8 kg/ha de P e 63,4 kg/ha de K [3].

As reservas brasileiras de rocha fosfática são da ordem de 305 Mt de P_2O_5 , referentes a 0,47% das reservas mundiais. Em termos de produção, em 2014 foram produzidas 6,5 Mt de concentrado de rocha (37% P_2O_5), cerca de 50% da demanda doméstica. Para o potássio tem-se uma situação bastante crítica, com relação às reservas e demanda: o Brasil detém reservas de potássio da ordem de 13 Mt K_2O , que representam 0,23% do total mundial (5.738 Mt K_2O); a produção nacional atende à 9% da demanda doméstica, sendo necessário recorrer à importação deste insumo principalmente do Canadá (30%) e da Bielorrússia (29%) [4].

O potássio é um nutriente essencial para os vegetais, por desempenhar função importante na ativação de mais de 60 enzimas envolvidas em processos metabólicos como fotossíntese, síntese de proteínas e carboidratos [5,6]. O uso crescente desse nutriente na agricultura impulsionou o desenvolvimento de pesquisas sobre minerais alternativos para a produção de fertilizantes potássicos. Assim, rochas ou minerais que apresentem teores expressivos de K_2O poderão ser fontes alternativas potenciais para a produção de sais de potássio, termofosfatos potássicos ou ainda para aplicação direta nos solos, como fertilizantes de liberação lenta [7].

Algumas rochas que podem ser utilizadas como fertilizantes alternativos são, por exemplo, as rochas magmáticas alcalinas (carbonatitos, kimberlitos, kamafugitos, flogopititos), as metassedimentares cálcio-silicáticas e produtos de metassomatismo potássicos (biotita xisto, flogopita xisto, biotito, flogopitito), todas amplamente distribuídas no território nacional [8]. No entanto, o seu possível aproveitamento requer trabalhos de PD&I complexos; porém, os resultados, se positivos, terão enorme impacto na indústria dos fertilizantes potássicos [7, 9].

A seguir serão apresentados alguns projetos realizados e em desenvolvimento no CETEM, para utilização de rochas e resíduos da mineração como fertilizantes alternativos, com foco nas áreas de processamento físico-químico e biológico para liberação dos nutrientes ou ainda na aplicação direta dos resíduos, pela técnica de rochagem.

DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO EM AGORMINERAIS - CETEM

A aplicação direta de rochas no processo de fertilização de solos é usual, especialmente as que contêm concentrações consideráveis de P, K, Mg, Ca e Si. No entanto, a liberação natural do nutriente pode ser lenta e incompatível com a dinâmica de sistemas de produção agrícola.

Rejeitos, estéreis ou rochas encaixantes podem ser aplicados na fertilização de solos, porém é importante avaliar possíveis efeitos de toxicidade que os mesmos possam apresentar às

plantas. A caracterização tecnológica detalhada desses materiais e o beneficiamento e tratamento podem viabilizar o uso desses passivos como fontes alternativas de nutrientes. Algumas rochas e resíduos da produção mineral foram escolhidos para estudo, com base na sua disponibilidade nas regiões de produção agrícola. A avaliação da potencialidade do seu uso é baseada nas características químicas, mineralógicas e de cinética de solubilização de nutrientes e de possíveis elementos deletérios. Posteriormente, deve-se fazer a avaliação agrônômica, em casas de vegetação, para avaliar o real potencial fertilizante do material.

PROCESSAMENTO FÍSICO E FÍSICO-QUÍMICO

A elevada acidez dos solos brasileiros, conforme mencionado anteriormente, proporciona às plantas alta concentração de alumínio tóxico, reduzida capacidade de troca catiônica e redução nas suas atividades orgânica e biológica. Além disso, a assimilação de diversos nutrientes é altamente dependente do pH; assim, o uso de rochas básicas e ultrabásicas é de grande importância para a correção dessa acidez.

O serpentinito da região de Andorinhas-Bahia foi estudado por [10]. A rocha, composta basicamente por dolomita, calcita, diopsídio e antigorita, foi caracterizada como resíduo inerte-classe III, sem restrições para uso como corretivo de solos e promoveu a redução dos teores de Al^{3+} trocável no solo. Além disso, aumentou os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , reduzindo a acidez e tornando o solo mais propício ao cultivo.

O potencial de aplicação de um resíduo de flogopitito, rocha encaixante da produção de esmeraldas em Campo Formoso-Bahia, como fonte alternativa de potássio foi avaliado por [11]. Verificaram que, embora a rocha apresentasse um teor de 7,2% K_2O , apenas 5% dessa quantidade foi disponibilizada em solução Mehlich-2, após tratamento térmico para modificação estrutural ou em solução $Na[B(C_6H_5)_4]$. Ficou evidenciada, pelos resultados dos estudos cinéticos, a complexidade de troca iônica inerente à estrutura cristalina dos minerais micáceos. Ainda sobre o flogopitito, [12] avaliou a influência da granulometria da rocha na solubilização do potássio contido, verificando a relação direta entre eficiência de extração com a redução do diâmetro das partículas; concluiu que as melhores extrações de K^+ não trocável foram obtidas para as frações mais finas, reforçando que a cinética de liberação está diretamente ligada à granulometria; foram obtidas extrações de potássio de até 5%, com ácido cítrico, mostrando que essa rocha será melhor aplicada como fertilizante de liberação lenta.

A síntese e caracterização estrutural de um material termopotássico derivado da rocha verdete (Cedro do Abaeté-MG), com liberação controlada de potássio, foi desenvolvida por [13]. Para a rocha "in natura" (7% K_2O) apenas 4,0% do potássio contido foi extraído em solução de ácido cítrico (1 mol/L). A partir desse resultado foi implementado um processo de síntese, contemplando uma etapa de ativação mecanoquímica da rocha, por meio de moagem na presença de até 30% CaO (p/p), seguida de tratamento térmico (800 e 1200 °C) da mistura. Os melhores resultados do trabalho apontam para uma extração de 41% do potássio contido na rocha, viabilizando a sua utilização como insumo na produção do termofertilizante.

Em trabalho com a rocha fonolito, [14] avaliaram a eficiência do tratamento térmico (600 a 1.200°C), com o objetivo de promover modificações estruturais nos cristais da rocha que permitam a liberação mais facilitada do íon potássio. Foi evidenciada a formação de material vítreo, a partir de 1000°C, e de material amorfo, a 1.200°C; essas fases minerais desordenadas apresentaram cerca de 27% mais disponibilidade do potássio nutriente para as plantas.

Outras rochas e resíduos de processamento mineral foram investigadas, como vermiculita, basalto, serpentinito, porém os teores e a cinética de liberação dos nutrientes inviabilizam os seus usos para culturas de alta demanda de potássio; assim, somente poderão ser aplicados como fertilizantes de liberação lenta, em processos de rochagem.

PROCESSAMENTO BIOLÓGICO

Alguns estudos demonstram a capacidade de certos microrganismos de promover a solubilização de elementos como P e K a partir de rochas potássicas e fosfáticas (genericamente denominadas de agrominerais), o que abre caminho para a geração de tecnologias de produção de fertilizantes diferenciados. Neste sentido alguns autores indicam que o desenvolvimento de processos biotecnológicos para solubilização destes agrominerais configura-se como uma alternativa atrativa, porém os mecanismos de ação microbiana para cada tipo de rocha ainda não se encontram elucidados.

O contato da rocha com microrganismos e/ou subprodutos derivados do metabolismo microbiano resulta na solubilização da mesma e na conseqüente liberação de seus componentes para o meio. Os microrganismos atuam na dissolução dos minerais na busca de fonte de energia, de aceptores finais de elétrons da cadeia respiratória e/ou de elementos traços essenciais para seu crescimento. No entanto, as rotas bioquímicas utilizadas pelos microrganismos na solubilização de íons como fósforo e potássio, em acordo com as características químico-mineralógicas de cada mineral ainda não são claras o suficiente para uma aplicação em maior escala destes processos na atividade agrícola.

Desta forma, o CETEM vem fortalecendo linhas de ação voltadas para o desenvolvimento de rotas biotecnológicas para o aproveitamento de rochas potássicas e fosfáticas. Essas ações objetivam avaliar os parâmetros bioquímicos-fisiológicos dos bioprocessos aplicados na biossolubilização de agrominerais brasileiros, para posterior aplicação como fertilizantes alternativos, tanto para a produção de alimentos quanto para a produção de bioenergia.

A primeira ação institucional na área iniciou em 2008 através de projeto intitulado “Estudo prospectivo sobre processos biotecnológicos para biossolubilização de agrominerais”, contemplado com recursos provenientes do Edital MCT/CNPq/CT – Agronegócio 43/2008 do CNPq e contou com a parceria do Laboratório de Microbiologia da EQ/UFRJ e do Laboratório de Bioprocessos da Embrapa Agroindústria Tropical (CE). A justificativa para a condução dos estudos propostos foi baseada no reduzido número de trabalhos no Brasil que abordassem a biossolubilização de agrominerais como uma rota tecnológica passível de aplicação para obtenção de fontes alternativas de fertilizantes. O projeto contemplou: a) seleção de agrominerais com teores elevados de potássio e que se caracterizassem como potenciais fontes alternativas deste macronutriente; b) seleção de linhagens microbianas com potencial aplicação no processo de biossolubilização dos agrominerais selecionados, contemplando o isolamento a partir de rizosfera de girassol, visando a sua biossolubilização e conseqüente liberação do potássio; c) avaliação, em ensaios de bancada com condições de processo controladas, da aplicabilidade das linhagens selecionadas e a efetividade das mesmas na liberação do potássio em meio líquido; d) estabelecimento da(s) rota(s) biotecnológica(s) mais favorável(eis) à condução do processo de biossolubilização proposto. Neste contexto, foram isoladas e selecionadas duas linhagens fúngicas e duas linhagens bacterianas com potencial para aplicação em ensaios de biossolubilização de potássio, a partir de flogopitito e glauconito, obtendo-se percentuais de solubilização superiores a 17%, quando comparado com o controle abiótico. Desde então, o CETEM, em particular, vem investindo em estudos voltados para a otimização de condições de processo essenciais para maximizar a liberação de potássio das rochas silicáticas mediante processos de biossolubilização empregando bactérias. Os valores obtidos até o momento sugerem potencial de aplicação desses isolados microbianos na biossolubilização de potássio; porém, carecem de ensaios complementares que comprovem viabilidade técnica e econômica para um aumento de escala [15, 16].

Paralelamente aos estudos envolvendo as rochas potássicas, foi realizado estudo prospectivo sobre a potencialidade da utilização do resíduo proveniente da extração de rochas ornamentais, contendo feldspato de potássio em sua composição mineralógica, na fertilização

de oleaginosas para produção de biocombustíveis. Essa aplicação visou atender a demanda do setor agrícola, em especial de pequenos e médias produtores. Os valores de potássio solúvel obtidos, após a realização de etapas de bioprospecção a partir de rizosfera de algodão, otimização de condições de processos através de planejamento experimental e condução de ensaios biológicos, sugeriram uma baixa liberação a partir dos rejeitos de rochas ornamentais testados (provenientes do norte do Espírito Santo). No entanto, estes estudos são prospectivos e necessitam de novas análises de parâmetros, assim como diferentes configurações de sistemas (ensaios em colunas) para avaliar a viabilidade da utilização do processo biológico.

ROCHAGEM E COMPOSTAGEM

Outros projetos em desenvolvimento no CETEM dizem respeito à aplicação direta de resíduos de rochas ou associada a substratos para compostagem na fertilização de solos como fonte de potássio [17]. Foram avaliados resíduos oriundos de tanques de decantação de serrarias de granito (Espírito Santo), com teores médios de 2,5% K_2O . Os substratos para compostagem foram bagaço de cana, palha de café, esterco bovino e cama de aviário, com teores de K_2O de 0,18; 1,56, 1,78 e 1,44%, respectivamente. Foram avaliadas diferentes proporções mássicas de substratos e resíduo de rocha, uma vez que a aplicação direta do resíduo de rocha diretamente no solo não promoveu aumento significativo dos teores de potássio.

Os experimentos de compostagem foram conduzidos em casa de vegetação do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo. Os resultados mostraram a influência benéfica do processo de compostagem: considerando-se o mesmo tempo de cultivo, para a rocha aplicada de forma direta (sem matéria orgânica), a liberação máxima de potássio foi de 345,8 $mg.dm^{-3}$, enquanto que os mesmos resíduos associados à compostagem atingiram valores 800 $mg.dm^{-3}$, indicando que a presença de microorganismos e condições ácidas do meio podem ser responsáveis pela “degradação” da estrutura mineral, facilitando a liberação do potássio para o solo. Esses resultados são corroborados por [18], em trabalhos com rochas silicáticas moídas adicionadas ao processo de compostagem. Segundo os autores este fato ocorreu provavelmente porque a testemunha, isenta de rochas, apresenta maior teor de matéria orgânica e de nutrientes em formas orgânicas, que são mais disponíveis que os nutrientes que estão imobilizados na fração mineral dos tratamentos com adição de rochas.

Dessa forma, conclui-se que a aplicação de resíduos de rochas associados à compostagem promovem um aumento substancial do teor de potássio do solo, indicando que este processo, possivelmente, auxilia na desorganização estrutural dos minerais presentes no resíduo, facilitando a liberação desse elemento para o solo e para as plantas. Estes resultados confirmam a possibilidade da adubação orgânica proporcionar os mesmos rendimentos que o cultivo químico, com a atratividade da redução de custos.

CONSIDERAÇÕES

Diversas rochas que podem ser utilizadas como fertilizantes alternativos - rochas magmáticas alcalinas (carbonatitos, kimberlitos, kamafigitos, flogopititos), metassedimentares cálcio-silicáticas e produtos de metassomatismo potássicos (biotita xisto, flogopita xisto, biotito, flogopitito) - estão amplamente distribuídas no território nacional. O seu possível aproveitamento, como fonte de nutrientes principais e secundários, requer trabalhos de PD&I complexos; porém, os resultados, se positivos, terão enorme impacto na indústria nacional de fertilizantes.

Vislumbra-se, com os resultados gerados nesses projetos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico, o atendimento de parte significativa da demanda por nutrientes em sistemas convencionais e orgânicos de produção agropecuária no Brasil, com impacto positivo na balança comercial, além de contribuir para maior sustentabilidade dos sistemas de produção.

REFERENCIAS

1. Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico. <http://www.oecd.org/>. Acesso em 10 de setembro de 2013.
2. CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. "PIB do Agronegócio - dados de 1995 a 2015" ESALQ/USP, www.cepea.esalq.usp.br/pib/ (acesso 16/05/2016).
3. FAO. Anuário Estatístico da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura. <https://www.fao.org.br/AEFAOoadpaa.asp> (acesso 10/09/2013).
4. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. Coord. Lima, T.M.; Neves, C.A.R., Brasília: DNPM, 135p., 2016.
5. F.E. Lapido-Loureiro, R. Melamed, J. Figueiredo. "Fertilizantes - agroindústria e sustentabilidade". CETEM/MCT. 2009a.
6. P. van Straaten. "Agrogeology: The use of rock for crops". Enviroquest Ltd. 2007.
7. M. Nascimento, F.E Lapido-Loureiro. "O potássio na agricultura brasileira: fontes e rotas alternativas". In: F.E. Lapido Loureiro, R. Melamed & J. Figueiredo, eds. Fertilizantes - aroindústria e sustentabilidade. CETEM/MCT, 305-336. 2009.
8. A. V. Resende, E. S. Martins, C. G. Oliveira, M. C. Sena, C. T.T. Machado, D. I. KINPARA, E. C. O. Filho. "Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas "in natura" na agricultura brasileira". Espaço e Geografia, 19: 19-42. 2006.
9. Martins, E.S., Oliveira, C.S., Resende, A.V., Furtini Neto, A.E. "Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos". Agrominerais para o Brasil (Eds. Fernandes, F.C.R., Luz, A.B., Castilhos, Z.C), Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 89-104. 2010.
10. A.M.S. Teixeira. "Caracterização e avaliação da rocha serpentinito como fertilizante alternativo de solos ácidos". Dissertação de mestrado, UFRJ, Brasil. 2010.
11. A.A.S. Silva, J.A. Sampaio, A.B. Luz, S.C.A. França, C.M. Ronconi. "Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil". J. Braz. Chem. Soc., vol. 24, no. 8, 1366-1372. 2013.
12. I.C.A. Souza "Influência do tamanho de partícula na dissolução do íon potássio da rocha flogopitito". Dissertação de mestrado, UFRJ, Brasil. 2013.
13. A.A.S. Félix. "Síntese e caracterização estrutural de materiais com liberação controlada de potássio". Tese de doutorado, UFRJ, Brasil. 2014.
14. A.M.S. Teixeira; F. M. S. Garrido; M. E. Medeiros; J. A. Sampaio. "Effect of thermal treatments on the potassium and sodium availability in phonolite rock powder". International Journal of Mineral Processing, v. 145, 57-65. 2015.
15. D. V. C. Cara, A. C. L. Rizzo, C. D. Cunha, D. L. Rocha, R. S. Leonel, E. F. C. Sérvulo. "Isolation of bacterial cultures from *Helianthus annuus* L. rhizosphere and assessment of bioweathering of verdete (glauconitic sandstone)". International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS vol:15 n.06, 11-18. 2015.
16. D. V. C. Cara. "Solubilização de elementos químicos do verdete pela ação de isolados bacterianos selecionados da rizosfera de *Helianthus annuus* L." 129 p. Tese de Doutorado – UFRJ, Brasil. 2016.
17. R.C.C. Ribeiro, R.V. Machado, M. M. Cazotti, F. V. Andrade. "Associação da compostagem ao processo de rochagem visando a liberação de potássio." II Congresso Brasileiro de Rochagem. Poços de Caldas-MG. 2013.
18. M. A. A. Leal; K. M. Silva; S. S. Santos. "Efeito da adição de rochas silicáticas moídas sobre a variação dos teores de macronutrientes durante processo de compostagem". Embrapa Agrobiologia. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 62. 10p. 2010.

SURFACE TENSION ESTIMATION THROUGH ANALYTICAL GEOMETRY **ESTIMACIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL POR GEOMETRÍA ANALÍTICA**

Barcelos, V.¹, da Luz, J. A. M.²

¹Mining engineer at Compel Explosivos Ltda. Pedreira Izaíra - BR-153 km 11 Atual 1287, S/N - Fazenda Santo Antônio, Aparecida de Goiânia - GO, 74850-970; Brasil.

vtor.fbarcelos@gmail.com

²Professor at Universidade Federal de Ouro Preto – Escola de Minas/Demin, Campus da Bauxita, Ouro Preto, MG, 35400-000; Brasil.

Contacto: jaurelioluz@gmail.com

RESUMEN

Un nuevo método gráfico para el cálculo de la tensión superficial basada en la integración numérica del líquido cargado por una placa de Wilhelmy es descrito. La técnica propuesta se basa en el análisis de imágenes acoplado al modelado matemático por el cual el perfil de la superficie del líquido adherido es modelado con base en catenarias y curvas de nivel descritas por curvas de Lamé describiendo horizontalmente la evolución curvas de nivel desde el nivel de base de la interface fluido/aire (con exponente de Lamé: $n = 2$) hasta al perímetro rectangular de la placa de vidrio (con exponente lamé: $n = 1000$, por adopción). Así ha sido posible cuantificar el volumen de líquido adherido a la placa en el punto final de ruptura, lo que permite la estimación de la tensión interfacial. El objetivo era desarrollar una herramienta sencilla y de bajo costo para la medición de la tensión superficial, con una precisión satisfactoria, por lo que es más accesible a pequeñas empresas y a instituciones educativas y que les permite obtener resultados fiables en un importante campo científico y tecnológico.

Palabras Clave: geometría analítica, catenaria, curva de Lamé, interface.

ABSTRACT

A new graphical method for surface tension calculation based on numerical integration of liquid suspended by a Wilhelmy's plate was developed. The proposed technique is based on image analysis coupled to mathematical modeling by which the liquid surface's profile is approached by catenaries and Lamé curves describing horizontal contour curves evolution from the base level of fluid/air interface (with Lamé exponent: $n = 2$) to the glass slide rectangular perimeter (with Lamé exponent: $n = 1000$, by adoption). With such a procedure it is possible quantify the volume of liquid adhered to the plate at rupture ultimate point, allowing interfacial tension estimation. The goal was develop a simple and inexpensive tool for measurement of surface tension, with satisfactory accuracy, making it more accessible to little companies and educational institutions and allowing them to get reliable results in an important scientific and technological field.

Keywords: Analytic geometry. Catenaries, Lamé's curve, interfaces.

INTRODUCTION

In several instances of chemical, metallurgical and mining engineering the problem of quantifying the surface/interfacial tension in liquid systems arises. Several methods can be

applied for measuring the surface/interfacial tension of a liquid. Among them, the methods of Wilhelmy's plate, Du Noüy ring, pendant drop shape analyses and drop weight are already consolidated techniques [1] [2] [3] [4]. This research aims to develop an indirect method for surface tension estimation based on analytic geometry, using mathematical modeling associated with traditional methods.

The current work comprises the study of a new graphical method for surface tension calculation based on numerical integration of liquid interface suspended by Wilhelmy plate method. Results reached during the research confirm that this new approach is useful. The mathematical formalism used here can support the development of a new equipment generation. Cheaper and simpler techniques can be based in the fundamentals exposed in this research.

ESTIMATING SURFACE TENSION BASED IN ANALYTIC GEOMETRY

The proposed approach shares some similarities with a consolidated technique, the Wilhelm's plate method. Among the similarities is the use of a plain glass to hoist liquid from a recipient. In this traditional method surface tension is estimated measuring the liquid mass pulled by the plate using a dynamometer. Surface tension is calculated analyzing the volume of liquid hoisted due the action of capillary forces and its shape. Hoisted volume is measured using a set of level curves minimally separated. Transversal sections represent each level curve present in the liquid profile. The basal level curve is described by an ellipsoid and the top one by a rectangle (shape of the plain glass wet quota). This shape variation can be morphologically represented through a progression of thin surfaces (horizontal slices). These slices are overlapping and concentric, their shape are assumed be Lamé curves. The limit vertical profiles are considered as defined by catenaries. Anunciar Figura 1 no texto.

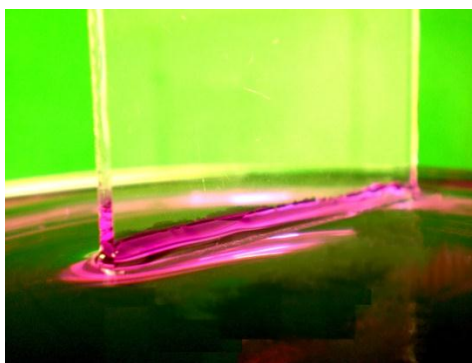


Figure 1. Liquid profile hoisted by a glass partially immerse in a recipient containing some liquid.

A Lamé curve, also known as super ellipse, is a geometric figure defined in the Cartesian coordinate system as the set of all points (x, y) expressed by the equation **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** [5] [6]:

$$\left| \frac{x(z)}{a} \right|^n + \left| \frac{y(z)}{b} \right|^n = 1 \quad (1)$$

Where a and b represent the semi-axes. The parameter *n* rules the figure shape, in the range [0; +∞]. The shape are similar to four-pointed star for value of *n* between 0 and 1. The figure resembles a diamond shape for *n* values between 1 and 2. Case *a = b* and *n = 2* the shape is a circle, on the other hand if *a ≠ b* the figure is an ellipse. As the value of *n* increases in the way to +∞ its geometry tends to approximate the rectangular shape (Figure 2).

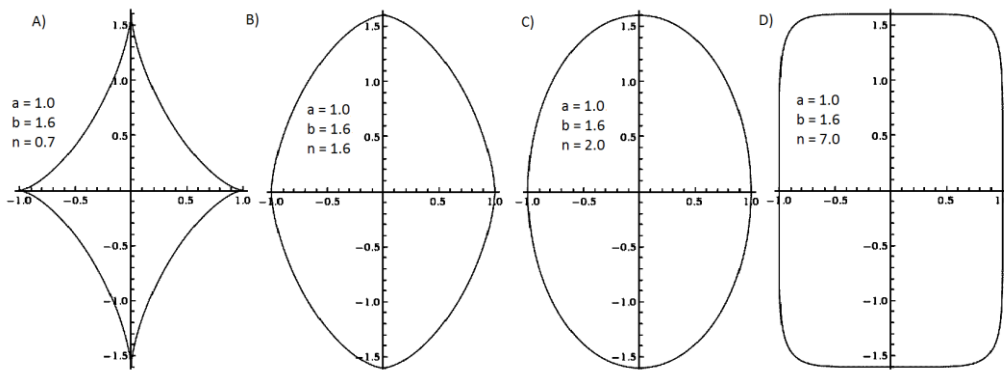


Figure 2. Some Lamé curves, varying the exponent n (powered by Wolfram Language™).

This model describes the “lateral corners” (maximum slope lines) of the lifted liquid by catenaries. A catenary is the curve that an idealized hanging chain or cable assumes under its own weight when supported only at its ends and in a uniform gravitational force [6]. The parametric equations for catenary are given below.

$$y = a_c \times \cosh\left(\frac{t}{a_c}\right) = \frac{a_c}{2} \times \left(e^{\frac{t}{a_c}} + e^{-\frac{t}{a_c}}\right) \quad (2)$$

Where the catenary parameter, a_c , is the point where the catenary cross the ordinates axis, is the axis of symmetry of a catenary. Catenaries were chosen to describe the lateral profile because its represent important shapes, knows as minimal surfaces. Minimal surfaces are defined as surfaces with zero mean curvature [7]. This type of surface tends to reduce the energy in the system. This mathematical concept is strictly connected with physical strains present in several phenomena.

The proposed mathematical approach and the apparatus are displayed in the Figure 3. In this figure: $H = H_D$ (height dislocated); $L_y = l_y$ (glass sheet thickness); R = Recipient radius.

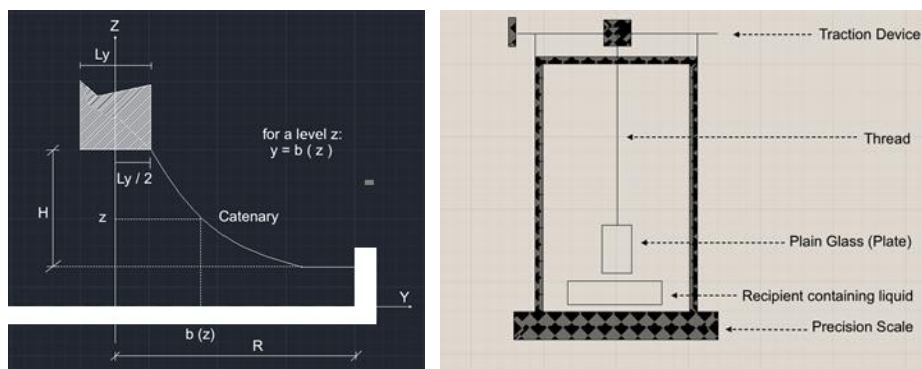


Figure 3. Left: Liquid profile hoisted mathematically represented (yz section, similar to xz section); Right: Sketch of the experimental apparatus.

The experiment explained in the next section was planned to provide the data needed to build the mathematical model.

EQUIPMENT DEVELOPMENT

The homemade equipment for measurements consists in microscope glass slide in contact with the liquid placed in a recipient below and attached to a support overhead by a thread (showed in Figure 3). The recipient containing the liquid is placed upon a laboratory precision scale. The support where is attached the thread has a traction device able to move the glass slide upwards and downwards. Due the surface tension, when it moves upwards the liquid attaches in the glass slide being dislocated in the same direction. The scale display registers a variation in the mass of liquid in the recipient. This value corresponds to the mass of liquid attached to the glass slide. The glass slide dislocates a liquid up to a maximum height and volume. Then the connection breaks and the liquid return to the recipient. These limits are directly related with surface tension of the liquid. Height and volume limits provide fundamental information to simulate the mass of lifted liquid. It is the base of the method proposed here.

The experiment was firstly performed using pure water to calibrate the equipment and to collect standard values. The glass slide was placed above the recipient and moved downward until the point it gets in contact with the liquid surface. Scale was then set to the value zero. Therefore, any further change in the mass of liquid in the recipient (due lifted liquid, by ascending the glass slide) would result negative value in the scale display.

Afterwards, the glass slide was slowly moved upwards. The ultimate photographic image correspondent to the point of rupture (film collapse) is used to measure the dislocated height or rupture height (Z_{RUP}), using a plain computational tool.

USING ANALYTIC GEOMETRY TO ESTIMATE SURFACE TENSION

The experiment previously described provides the data required to build the model. The mathematical model is assumed as series of level curves slightly separated (slices). The outline of each level is approached by a Lamé curve. The Lamé parameter n ranges from 2, on the bottom slice, to an excessively high value on top, here adopted $n = 1000$. It is noteworthy that topmost level curve is very close from a rectangular shape (the glass slide outline). In order to meet good accuracy, the lifted liquid was divided in 100 distinct slices or levels (dz). In other words, $N_L = 100$. It was assumed that n varies exponentially as z increases.

Parameters a and b , which are the dimensions in the axis x and y , can be easily found for the topmost level. It corresponds to the dimensions of the glass slide base. However, to other levels this definition is more complex. The solution was to employ the lateral surface to estimate the dimensions a and b , assuming that this lateral profile corresponds to a minimal surface. Thus, a catenary curve can be utilized to describe this shape and provide the dimensions required.

The catenary curve construction starts with the definition of the profile bottommost and topmost points. These points are defined by image examination. The catenary parameter a is determined applying the Newton-Raphson method. This catenary defines the lateral borders profile. These borders are the limits of the level curve placed in a quota (z). Allowing the estimation of the dimensions a and b of each level curve.

When the horizontal dimensions (a, b) of the level curves are defined the next step is calculate its area. The area (A_z) comprised by the level curve located in the quota (z) is calculated applying Gamma Euler function (Γ). This equation is showed below.

$$Area = A_z = \frac{4ab\Gamma(1+1/n)^2}{\Gamma(1+2/n)} \quad (3)$$

The volume of each liquid slice is then calculated by doing: $V_z = A_z \times dZ$. Where dZ is the slice thickness, i.e. the rupture height (Z_{RUP}) divided by the total number of levels (N_L). The value of the total dislocated (lifted or hoisted) volume (V_D) is calculated straightforwardly by summing up all volume slices. It is applied then to calculate the dislocated weight (W_D).

$$W_D = \rho_L \times g \times V_D = \rho_L \times g \times \sum_1^{N_L} (A_z \times dZ) \quad (4)$$

In the previous equation [4], ρ_L is the liquid density and g is the gravity acceleration ($g = 9.80665 \text{ m/s}^2$). W_D is related to surface tension (γ) by the following equation.

$$W_D = 2(l_x + l_y) \times \gamma \quad (5)$$

Where, l_x and l_y , are the dimensions of the glass slide's edges, corresponding to abscises and ordinates axis respectively. Therefore, surface tension can be calculated by:

$$\gamma = \frac{\rho_L \times g \times V_D}{2(l_x + l_y)} = \frac{\rho_L \times g \times \sum_1^{N_L} (A_z \times dZ)}{2(l_x + l_y)} \quad (6)$$

RESULTS

The Equations 7 and 8 represent the catenaries approaching the profiles for the abscise axis and for the ordinates axis, respectively.

$$z = \frac{a_c}{2} \times \left(e^{\frac{x - (K \times Z_{RUP}) + (\frac{l_x}{2})}{a_c}} + e^{\frac{-[x - (K \times Z_{RUP})] + (\frac{l_x}{2})}{a_c}} \right) \quad (7)$$

$$z = \frac{a_c}{2} \times \left(e^{\frac{y - (K \times Z_{RUP}) + (\frac{l_y}{2})}{a_c}} + e^{\frac{-[y - (K \times Z_{RUP})] + (\frac{l_y}{2})}{a_c}} \right) \quad (8)$$

K is the ratio between the catenary parameter (a_c) and rupture height (Z_{RUP} , calculated by image analysis). The value $K = 2.5$ was assumed for all experiments performed. As a_c varies for each liquid it is calculated applying Newton-Raphson method in the catenary equation. The results are displayed in Table 1.

Table 1. Geometrical parameters.

Geometrical parameters	Liquid	Z_{RUP} [10⁻³]	a_c	l_x [m]	l_y [m]
	Pure	2.56	0.0084	0.0262	0.002
	Kerosene	1.57	0.0051	0.0262	0.002
Results and conditions	Liquid	γ [mJ/m²]	V_D [m³]	T [°C]	ρ_L [kg/m³]
	Pure	84.17	4.86×10^{-7}	21.0	996.7
	Kerosene	28.22	2.04×10^{-7}	21.5	794.1

Du Noüy ring was chosen as the benchmark method, in order to compare the values to surface tension achieved with the exposed geometrical analyses. The temperature was similar for all the experiments performed (21.0 °C). An analogical surface tension meter with clean platinum ring (model Krüss K6) was employed [8]. The results were 72.56 mJ/m², for water, and 28.82 mJ/m², for kerosene. These results can be considered reasonable. Probably the

greater discrepancy concerning to water surface tension suggests that the mathematical model presented less adhesion to a larger volume of rising liquid (or even adventitious surfactant contamination on glass surface). This primary investigation exposed the possibility to develop an innovative technique to estimate surface tension. The surface tension estimated by geometrical analysis is coherent. The correction factors ($f = 1.02$ for water and $f = 0.89$ for kerosene) are acceptable for an initial development stage. Correction factors equal 1.0 represents an ideal case where surface tension calculated by geometrical analysis is equal to the found by Du Noüy ring. Notwithstanding, the method proposed has some challenges to overcome. The development of specific and more reliable equipment would help the method to achieve better results.

However, even if some improvements and adjustments are required, the formalism behind the proposed method is already consolidated. It represents the fundamental step for development of an innovative method. Based on these foundations the method of surface tension estimation by analytic geometry can develop even more.

CONCLUSIONS

The results reached in this research are encouraging. The chosen path may lead to the development of modern and cheap methods to estimate surface tension of liquids. The discrepancies between this new method and Du Noüy ring method are not pronounced.

This new approach can help in developing new simple, innovative and inexpensive tools, therefore more accessible, and at the same time as reliable as traditional techniques. It can lead surface tension tests to be part of everyday life for small companies and laboratories, allowing the monitoring the characteristics of raw materials and products and conducting to a higher level of technological development.

Taking the opportunity, the Authors acknowledge the following institutions for their support: CNPq, Capes, Fundação Gorceix and Fapemig.

REFERENCES

1. A. W. Adamson "Physical Chemistry of Surfaces" (5th Ed.). New York: John Wiley. 1990. 777 p.
2. W. D. Harkins *et alii*. "A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring". Journal of the American Chemical Society, Vol. 52, May, 1930; pp: 1752-1772. 1930.
3. P. C. Hiemenz. "Principles of colloid and surface chemistry" (2nd Ed.) New York: Dekker. 815 p. 1986.
4. J. A. M. LUZ, A. SOARES JR. "Tensão Interfacial pelo perfil da gota pendente". XXIV ENTMME - Salvador/Bahia. Universidade Federal da Bahia. 2011.
5. J. A. M. da Luz, J. M. da Silva, F. C. Melo. "Simulation of underground mine ventilation based on Lamé's curves". 23rd. International Mining Congress and Exhibition of Turkey, 2013, Antalya. IMCET 2013, 2013. v. 1, p. 10-18.
6. E. W. Weisstein. "Superellipse." From MathWorld--A Wolfram Web Resource. Available at <http://mathworld.wolfram.com/Superellipse.html>. Accessed on May 2015.
7. E. W. Weisstein. "Minimal Surface." From MathWorld--A Wolfram Web Resource. Available at: <http://mathworld.wolfram.com/MinimalSurface.html>. Accessed on May 2015.
8. Krüss. "Krüss School Tensiometer K6". Hamburg: Krüss. 2007. 14 p.

MICROFLOTACIÓN DE MINERALES DE ITABIRITOS MICROFLOTATION OF MINERALS FROM ITABIRITES

Campos, A. S.¹, da Luz, J. A. M.²

¹Mining engineer consultant, Rua Herculano B. Rios, Centro, Itapecerica, MG 35550-000; Brasil.<camposarlindo@yahoo.com.br >

²Professorat Universidade Federal de Ouro Preto – Escola de Minas/Demin, Campus da Bauxita, Ouro Preto, MG, 35400-000; Brasil.
Contacto: <jarelioluz@gmail.com>

RESUMEN

La efectiva concentración por flotación de menas típicas de las formaciones bandeadas de hierro requiere intenso y continuado trabajo, debido a su compleja mineralogía. En ese proyecto se ha estudiado el sistema de flotación utilizando el tubo de Hallimond donde ha sido testada la flotabilidad de cuarzo y de hematita en los valores de pH 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 y 11,5. Los siguientes reactivos alternativos fueron utilizados: oleato de sodio, sulfonato lineal de sodio y EDA (éter de monoamina parcialmente neutralizada con ácido etanoico). El sistema con oleato de sodio, como era de esperarse, mostró buena flotabilidad de hematita alrededor de pH 8, habiendo diferencia apreciable (en comparación con cuarzo) en los valores de flotabilidad fuera en este rango. En el sistema con amina la curva de tendencia ha quedado más bien evidenciada con la dosis de 5 mg/litro, mostrando mayor flotabilidad en el rango de pH entre 8 y 10, como es de esperarse.

Palabras Clave: flotación, formaciones bandeadas de hierro, mena de hierro, concentración.

ABSTRACT

The effective concentration of typical banded iron formations' ores by flotation requires intense and continuous work, in virtue of their complex mineralogy. In this project the flotation system (using the Hallimond tube) has been studied and quartz and hematite floatability was tested, in the values of pH 4.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0 and 11.5. These alternative reagents were employed: sodium oleate, linear sodium sulfonate, and EDA (monoamine ether partially neutralized with ethanoic acid). The system with sodium oleate, as expected, showed good floatability for hematite around pH 8.0, having an appreciable difference in values of floatability (in comparison to quartz) just in this range. In the amine system, the trend curve has been rather evidenced with a dose of 5 mg/liter, showing greater floatability in the pH range between 8 and 10, as is to be expected.

Keywords: flotation, banded iron formations, iron ore, concentration.

INTRODUCCIÓN

La demanda de hierro ha aumentado rápidamente en los últimos años. Esto ha conducido, por un lado, a la búsqueda de nuevos depósitos y fuentes alternativas, tales como residuos recuperados de colas de menas de hierro. Por otra parte, el tratamiento de minerales de baja ley ha llevado a intensificar el problema de los daños ambientales, incluso con eventos catastróficos de rompimiento de presas. Estos pasivos pueden ser reprocesados. En vista de las bajas leyes de estos materiales alternativos, es importante investigar las mejoras en los

procedimientos de purificación habituales de componentes en menas de hierro, en particular los residuos de minería y depósitos económicamente marginales o secundarios.

La flotación es el proceso más utilizado en la actualidad. Estudios sobre la interacción de los reactivos para flotación con minerales paragenéticos en formaciones de hierro son pues, de gran importancia. La llamada microflotación entiende la flotación con pequeñas alícuotas de muestra purificada (masa inferior a 20 g y generalmente cerca de 1,0 g), utilizando un equipo sencillo y capaz de realizar las campañas experimentales con rapidez y a bajo costo.

La gran ventaja de microflotación es que permite llevar a cabo ensayos bien controlados y reproducibles, que permiten el estudio de los mecanismos de interacción entre los reactivos y las superficies minerales. En la actualidad el tubo de Hallimond es la célula de microflotación más utilizada [1-3]. Se emplean muestras purificadas de 1,0 a 2,0 gramos y el mecanismo de agitación es un imán de barra. La Figura 1, a continuación, ilustra un aparato con un tubo de Hallimond (el agitador magnético no se muestra).

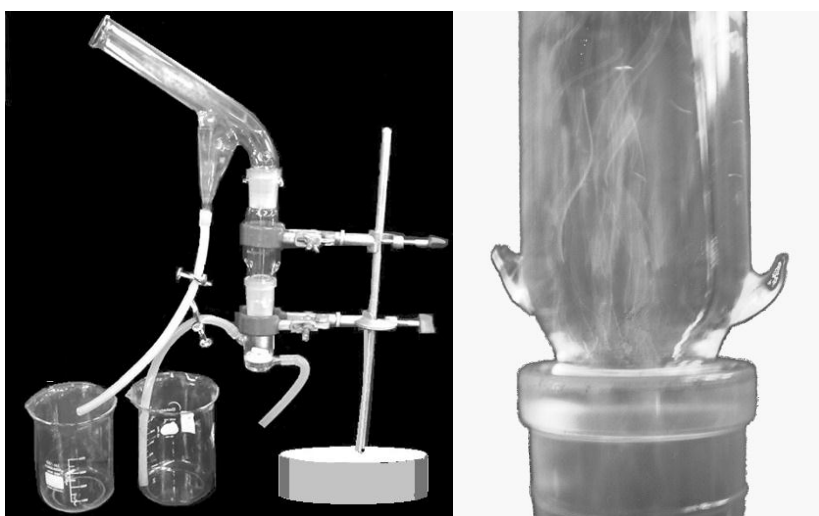


Figura 1 - Izquierda: Tubo de Hallimond (alterado de Luz [4]); derecha: detalle que muestra las líneas de trayectorias – en el régimen laminar – de burbujas en el tubo de Hallimond bajo aireación (foto de J. A. M. L.).

El objetivo de este trabajo fue estudiar la interacción de los principales minerales que ocurren en formaciones bandeadas de hierro con varios colectores y depresores, a través de pruebas de microflotación con el objetivo de apoyar la selección de las mejores condiciones de proceso necesarios para promover la flotación selectiva de minerales que contienen hierro y ganga.

Mientras que las menas se componen de diversos minerales (útil y ganga), es necesario complementar estos tests mediante estudios con muestras reales. A partir de estos estudios es posible determinar si las condiciones establecidas en el ensayo de microflotación, especialmente el valor de pH, posibilitan efectivamente el logro de concentrado dentro de las especificaciones requeridas por el mercado de consumo.

Desde Glembofsky y Bechtle (segundo Leja [1]) y Kulkarni y Somasundaran [5] se han realizado estudios sobre los aspectos químicos de la microflotación de hematita, con el objetivo de producir condiciones flotabilidad selectiva.

Luz [3] estudió la flotación directa de minerales de hierro utilizando colectores aniónicos, con aceite de ricino y de arroz saponificados en medio acuoso y en medio alcohólico. Se hizo evidente que el uso de jabón de aceite de arroz, obtenido por saponificación en medio alcohólico (con reflujo de etanol evaporado y condensado), mejora el poder del colector, tanto con respecto a la hematita, como con respecto al cuarzo. La dosis utilizada por dicho autor fue

400 g/t. La desventaja de la reacción de saponificación de ácidos grasos (es decir: neutralización con base) en medio alcohólico es su mayor complejidad operativa y, por consiguiente, su elevado costo. La curva de microflotación de hematita y cuarzo, aislados, en la celda de Fuerstenau, en presencia de aceite de arroz saponificado en medio acuoso, puede verse en la Figura 2, a continuación [3].

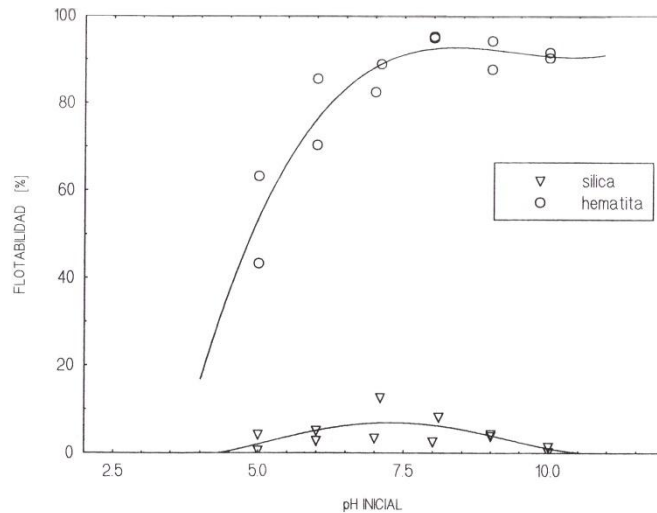


Figura 2. Efecto del pH sobre flotabilidad de hematita y cuarzo, aislados, en presencia de aceite de arroz saponificado en medio alcohólico con reflujo.

El efecto de la presencia de silicato de sodio con consumo específico o "dosificación" de 600 g/t en la flotabilidad de hematita y cuarzo (ambos con partículas menores que 0,6 mm), utilizando aceite de arroz saponificado en medio acuoso como colector, también se ha estudiado previamente por da Luz [3]. Fue usado para tales ensayos silicato de sodio comercial con relación molar $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ igual a 2,79 (determinada por análisis químico vía húmeda), que corresponde al módulo $m = [\text{Na}]/[\text{Si}] = 0,695$. Como era de esperarse, la flotación de cuarzo en presencia de silicato era insignificante, ya que su flotabilidad ya era baja en ausencia del depresor. Había depresión parcial de hematita, indicando una pérdida de la recuperación en el proceso de flotación con este depresor [3]. El efecto de la presencia de silicato de sodio (600 g/t) en la flotabilidad de hematita y cuarzo con sulfonato de petróleo también fue estudiada por da Luz [3]. En este sistema se observó que había depresión moderada de hematita y cuarzo (que, además, ya tenía baja flotabilidad en ausencia de silicato).

Los hidroxamatos de sodio, a pesar de su especificidad en relación a la de hematita, no han sido considerados en este trabajo, debido a su alto costo, junto con la baja disponibilidad en el mercado interno de Brasil (sin embargo, las bajas dosis que probablemente sean necesarias hacen que sea una opción que no debe descartarse de antemano, en el caso de su uso en cantidades industriales).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de minerales utilizados en este trabajo fueron cuarzo y hematita (previamente purificados), minerales típicos de las formaciones de hierro del *Quadrilátero Ferrífero*, en la provincia de Minas Gerais, Brasil. El rango de tamaño de partículas de las muestras utilizadas en las pruebas estuvo comprendido entre 53 μm y 212 μm .

Los ensayos de microflotación se realizaron en tubo Hallimond modificado según el montaje y el procedimiento habitual, tal como se describe por da Luz [2] y se muestra en la Figura 1. Se utilizaron las siguientes concentraciones de colector en los experimentos de microflotación: sulfonato lineal con 10 mg/L y 20 mg/L (sal sódica del ácido sulfónico lineal); oleato de sodio: 20 mg/L; amina: 5 mg/L y 20 mg/L. La amina utilizada fue el EDA-3B, un éter de monoamina de fórmula $R-O-(CH_2)_3-NH_2$, donde R es un grupo iso, de 8 a 10 carbonos con un grado de neutralización de aproximadamente 30 % [6]. Fueron utilizados los siguientes valores de pH: 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10 y 11,5. Los experimentos se llevaron a cabo manteniendo el nivel de la solución (volumen constante de 260 mL) para normalizar el flujo de gas (manteniendo la presión hidrostática) y la disponibilidad de reactivos. Las muestras de minerales fueron purificadas previamente y fueron empleadas alícuotas de $2,0 \pm 0,05$ g (minerales aislados). El gas utilizado fue aire comprimido, con un flujo de aire uniforme igual a 70 ± 2 mL/minuto. Fue utilizado un agitador magnético (Marca Fanen) para mover suavemente la pulpa (lo suficiente para poner al mineral en suspensión, hasta la altura del borde inferior de la junta de vidrio esmerilado).

La secuencia operativa de microflotación con presencia de acondicionadores fue: 1) ajuste del sistema de aireación; 2) ajuste del pH de las soluciones a ensayar; 3) registro del pH inicial; 4) colocación de la muestra en el fondo seco del tubo; 5) adición de la solución para completar el nivel de referencia en el tubo de Hallimond, activación del agitador y del temporizador (acondicionándose la pulpa durante 2 minutos); 6) apertura de la válvula para permitir el paso del aire y la consiguiente formación de burbujas; 7) mantenimiento de la aireación durante 1,0 minuto; 8) registro del pH final y recolección de los productos (flotado y hundido); 9) filtración y secado de los productos por separado; 10) pesaje de los productos; 11) cálculo de la flotabilidad.

RESULTADOS

En vista de su potencial aplicación fueron estudiados como colectores el oleato de sodio (representante de carboxilatos típicos que ocurren en flotación con aceite de soja, arroz, etc.), el sulfonato de sodio, por su alta eficacia, y la amina, por ser un fuerte colector para el cuarzo. Los resultados de flotación con oleato se muestran en la Figura 3.

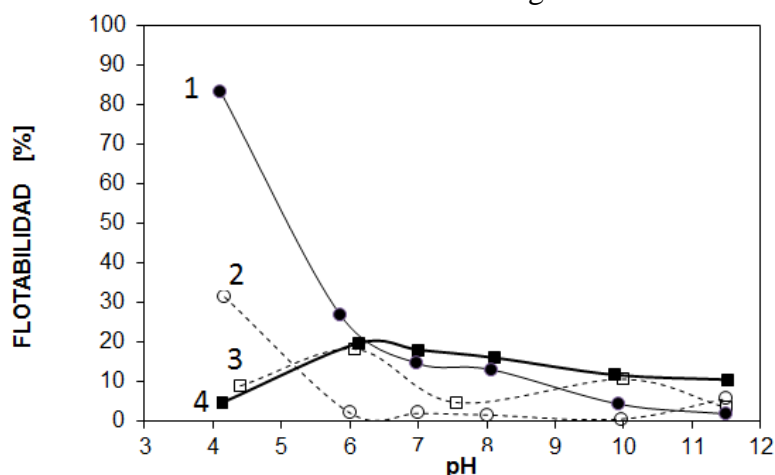


Figura 3. Flotabilidad de cuarzo (curva 3) y hematita (curva 2) con sulfonato a una concentración de 10 mg/L y flotabilidad de cuarzo (curva 4) y hematita (curva 1) con sulfonato a 20 mg/L.

El efecto del pH en la flotabilidad de cuarzo y hematita con 20 mg/L de oleato de sodio está ilustrado en la Figura 4.

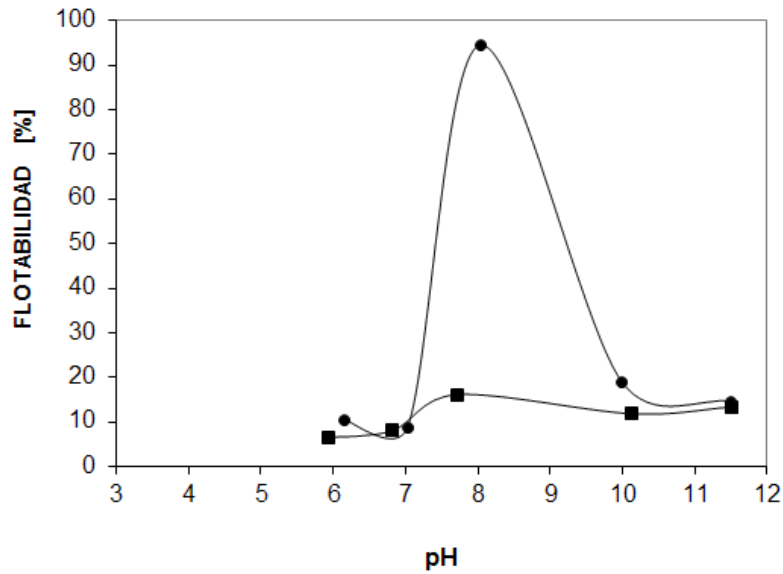


Figura 4. Flotabilidad de cuarzo (cuadrados) y hematita (círculos) con 20 mg/L de oleato de sodio.

En general, la región de máxima flotación de hematita con oleato de sodio coincide con la concentración máxima del complejo ionomolecular del ácido/jabón. Somasundaran y Ananthapadmanabhan [7] sostienen que la actividad interfacial de este dímero es aproximadamente cinco órdenes de magnitud más grande que el monómero de oleato. Este hecho sería debido al tamaño molecular aumentado y la solubilidad intrínseca más baja del dímero ionomolecular en comparación con las otras especies de oleato.

El efecto del pH en la flotabilidad de cuarzo y hematita con éter-amina está ilustrado en la Figura 4. Como era de esperarse, la región de máxima flotación con la amina está en el intervalo de pH comprendido entre 8 y 10 unidades.

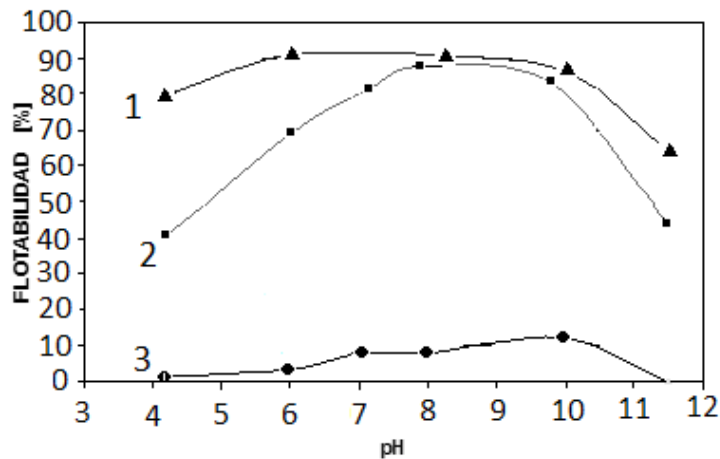


Figura 5. Flotabilidad de cuarzo y hematita con amina (curvas: 1 – cuarzo con 20 mg/L de amina; 2 – cuarzo con 5 mg/L de amina; 3 – hematita con 5 mg/L de amina).

CONCLUSIÓN

El sistema con sulfonato mostró un mayor potencial para la selectividad en la flotación de cuarzo y hematita alrededor de pH 4. Muestra también un efecto de dosificación (con 10 mg/L hay diferencial de flotabilidad entre el cuarzo y hematita del orden de 29 puntos porcentuales,

y alrededor de 79 puntos porcentuales a 20 mg/L), como se muestra en la figura 3. Los resultados indican que es muy posible la flotación directa de mineral de hierro, que muestra la posibilidad de utilizar colas y minerales con bajas leyes. Nuevos estudios deben hacerse para analizar mejor los efectos de la dosis.

El sistema con oleato de sodio, como se esperaba, mostró una buena flotabilidad de hematita alrededor de pH 8, mientras que en menores y mayores valores de pH la flotabilidad mostró valores débiles y muy cerca de los valores para el cuarzo, es decir, hay una diferencia significativa de los valores de flotabilidad solamente alrededor de pH 8.

Cabe señalar que los ensayos de microflotación son concebidos para analizarse la interacción entre minerales y la química de pulpa, no comprendiendo la optimización de la dosificación, lo que debe ser echo en ulterior campaña experimental de bancada, con menas reales y en condiciones físico-químicas y fluido-dinámica similares a las vigentes en escala industrial. Debido a que son sistemas simplificados, por lo general con minerales aislados, agua destilada, y reactivos purificados, la extrapolación a las condiciones de flotación en banco convencional o en escala de la industria debe ser considerada con reserva. Aun así, los resultados obtenidos en la celda de microflotación pueden servir como guía para seleccionar condiciones de funcionamiento a mayor escala, conduciendo al ahorro de recursos humanos y materiales.

Aprovechando la oportunidad, los Autores agradecen el apoyo de las siguientes instituciones: CNPq, Capes, Fundação Gorceix y Fapemig.

REFERENCIAS

1. J. Leja. "Surface chemistry of froth flotation". Plenum. 758 p. 1982.
2. J. A. M. da Luz. "Efeito do Estado de Agregação na Separação entre Calcita, Dolomita e Apatita por Flotação". Universidade Federal de Minas Gerais. 1987.
3. J. A. M. da Luz. "Flotação Aniônica de Rejeito Itabirítico: Estudo de Reagentes Alternativos e Modelamento Polifásico do Processo" (tese de doutoramento). Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.
4. J. A. M. da Luz. "Fundamentals of iron ore flotation". In: George E. Totten; Rafael Colas. (Org.). Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys". Taylor & Francis Group, V. 2, pp. 1-104. 2015.
5. R. D. Kulkarni, P. Somasundaran. "Flotation chemistry of hematite/oleate system". Colloids and Surfaces, no. 1. pp: 387-405 387. 1980.
6. A. L. Teodoro, V. A. Leão. "Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais". Revista Escola de Minas, V. 57, no. 3. Ouro Preto, July/September. 2004.
7. P. Somasundaran, K. P. Ananthapadmabhan. "Solution-Chemistry of Flotation". In: Somasundaran, P. (ed.). Advances in Mineral Processing. SME, pp. 137-53. 1976.

ESTUDIO DE MATERIALES COMO ADSORBENTES DE EFLUENTES CONTAMINANTES

STUDY OF MATERIALS AS ADSORBENTS OF POLLUTED EFFLUENTS

Nora A. Merino, María Ponce, Verónica García, Marta Ponzi, Nora A. Comelli.

INTEQUI (CONICET-UNSL). Campus Universitario. Ruta Prov. N° 55 (Ex 148) Extremo Norte.

(5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina.

Fax: 54 2657 531000 int 7033. e-mail: namerino@unsl.edu.ar

RESUMEN

Las hidrotalcitas (HTs) son arcillas aniónicas, usadas como adsorbentes, intercambiadores de iones, catalizadores, soportes de catalizador y aditivos de polímeros. En general, presentan superficies específicas grandes, carácter básico, alta dispersión metálica y alta estabilidad térmica. Si uno de los cationes en su estructura es un elemento de transición, es posible también que presenten propiedades redox. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron HTs de Mg, Fe y Al en las siguientes combinaciones: MgAl, MgFe, MgFe_{0.5}Al_{0.5}, a fin de determinar el efecto de la sustitución del catión trivalente en la estructura y funcionalidad de la arcilla sintetizada como adsorbente de efluentes acuosos contaminados. Las transformaciones térmicas se analizaron por TGA-DTA. Las propiedades texturales se determinaron por isotermas de adsorción de nitrógeno. La estructura cristalina se estudió por DRX y la presencia de los aniones que constituyen la interlamina se determinó por espectroscopía de infrarrojo IRFT. Mediante DRX se observa la presencia de la estructura laminar de la hidrotalcita en los sólidos secados, mientras que calcinados presentan los óxidos simples. Los estudios térmicos muestran las transformaciones por las que pasa el sólido a medida que aumenta la temperatura produciéndose pérdidas de agua hasta ocurrir un colapso de la estructura interlamina para luego formar los óxidos de los metales presentes. Los espectros de IRFT presentan las bandas correspondientes a los carbonatos y nitratos provenientes de los precursores de los metales. Mediante el análisis de los resultados obtenidos se observa que la sustitución del catión trivalente no afecta la estabilidad de la estructura laminar.

Palabras Clave: hidrotalcitas, adsorbentes, Mg-Al-Fe.

ABSTRACT

Hydrotalcites (HTs) are anionic clays, used as adsorbents, ion exchange material, catalysts, catalyst's supports and polymeric additives. Generally, they present high specific surface areas, alkaline character, high metallic dispersion and high thermal stability. If one of the cations in the structure is a transitional element, it is possible that the solid presents redox properties. In this work HTs of Mg, Fe and Al were synthesized and characterized, with the following combinations: MgAl, MgFe, MgFe_{0.5}Al_{0.5}. Aiming to determinate the effect of the trivalent cation substitution in the structure and the functionality of the synthesized clay as adsorbents in polluted aqueous effluents. The thermal transformations were analyzed by TGA-DTA. The textural properties were determined by nitrogen adsorption isotherms. Crystalline structure was studied by XRD and the presence of the anions that constituted the interlayer was determined by FTIR spectroscopy. By XRD it was observed in the dried solids the presence of the layer structure of the hydrotalcite, while the calcined solids presented

simple oxides. The thermal studies show the changes of the solids as the temperature increases, leading to water loss until the interlayer structure collapses, and then the formation of the metal oxides. The FTIR spectra show the carbonates and nitrates bands, due to the presence of the ions of the metal precursors. Through the analysis of the obtained results it can be observed that the trivalent cation substitution does not affect the interlayer structure.

Keywords: hydrotalcites, adsorbents, Mg-Al-Fe.

INTRODUCCIÓN

Las hidrotalcitas son materiales laminares sintéticos, con láminas alternativas de mezcla de hidróxidos metálico cargados positivamente y aniones interlaminares cargados negativamente [1] Estructuralmente, estos compuestos son similares a la brucita, $M(OH)_6$, donde M es un catión bivalente, octaédricamente coordinado con seis grupos oxidrilos. Cuando iones M^{2+} son substituidos por cationes M^{3+} , surge una carga positiva que es neutralizada por aniones intercalados en las regiones interlaminares. Para este trabajo se eligieron tres cationes (Mg^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+}) para ser incorporados a la estructura laminar por el método de coprecipitación.

Existe en la literatura diversos estudios de la incorporación de diferentes metales en la estructura laminar, con el objetivo de modificar y conferir diferentes propiedades a estos sólidos. Es posible que, cambiando la naturaleza y la razón molar de los cationes metálicos y el tipo de los aniones intercalados, se puedan sintetizar diferentes materiales isoestructurales con propiedades fisicoquímicas variadas [2].

Los sólidos tipo hidrotalcita son materiales de bajo costo, altamente versátiles, usados como adsorbentes, soportes, catalizadores, aditivos en polímeros, en la industria de cerámicos, en la industria farmacéutica, etc. Las hidrotalcitas y los óxidos que se obtienen de su calcinación han adquirido importancia para ser usados en el tratamiento de aguas y su purificación, por tener una alta capacidad de intercambio iónico para adsorción de contaminantes, como: arsénico, plomo, fluoruros, y otros iones tóxicos [3].

Los sólidos secados y los calcinados fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas analíticas, por ejemplo: fisisorción de N_2 (S_{BET}), Difracción de Rayos X (DRX), Reducción a temperatura programada de H_2 (RTP- H_2) y Espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (IRFT), con el objeto de estudiar el efecto de la sustitución del catión trivalente en la estructura laminar de la hidrotalcita y la formación de los óxidos después de la calcinación.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del Catalizador

Las hidrotalcitas de Mg, Fe y Al, siempre con una relación molar de $Me^{2+}/Me^{3+} = 3/1$, fueron sintetizadas por el método de coprecipitación, con la adición de una solución de sal mixta y mezclando gota a gota una mezcla alcalina de KOH y K_2CO_3 en agua destilada, simultáneamente con una agitación mecánica vigorosa, usando un pH constante de 9,5-10 y la solución se mantuvo a 70°C. La solución de la sal mixta consistió en $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (Mallinckrodt), $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ (Merck) y $Fe(NO_3)_2 \times 9H_2O$ (Anedra). La suspensión se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado se lavó hasta que se alcanzó un pH de 7 y luego se secó a 110°C durante 24 h. Una alícuota del sólido secado se calcinó a 500°C, manteniéndose a esta temperatura durante 1 hora. De ahora en adelante los sólidos obtenidos se llaman MgAl110, MgFe110 y MgAl_{0.5}Fe_{0.5}110 (secados) y MgAl500, MgFe500 y MgAl_{0.5}Fe_{0.5}500 (calcinados).

Caracterización de los sólidos

Las temperaturas de cambios de fases y la elección de la temperatura de calcinación se observaron mediante el análisis de termogramas usando una termobalanza TGA-50 Shimadzu. Para los análisis de TGA-DTA se utilizaron aproximadamente 30 mg de muestra, se realizaron en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 mL min⁻¹, con una velocidad de calentamiento de 5°/min, de temperatura ambiente hasta 900°C, manteniéndose a esta temperatura por 30 minutos.

Las propiedades texturales fueron determinados por isotermas de adsorción de nitrógeno medidas a -196 °C en un Gemini V2.00 (Micromeritics Instrument Corp).

La estructura cristalina se estudió por Difracción de Rayos X con lámpara de Cu K_α, con filtro de níquel ($\lambda = 1,5378 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) en un equipo Rigaku, modelo D-Max III.

La presencia de los aniones fue estudiada por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRFT) usando un equipo Perkin-Elmer Spectrum RX1. Los sólidos fueron diluidos con KBr.

La interacción metal soporte de los sólidos sintetizados fue analizada mediante la técnica de reducción a temperatura programada (RTP) con una mezcla de 10% H₂/N₂, desde temperatura ambiente hasta 600°C, manteniéndose en esta temperatura 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10°/min. Las muestras fueron pretratadas a 200°C, con flujo de nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los termogramas de las muestras secadas mostraron dos pérdidas exotérmicas de masa, la primera fue de 4,5 mg (14,75 %) hasta 200°C y la segunda se estabilizó aproximadamente a 600°C y fue de 8 mg (26,23 %). La primera descomposición se atribuye a la remoción del agua interlaminar, mientras que la segunda a las reacciones de deshidroxilación y a la descomposición de los aniones interlaminares [4] La temperatura de calcinación fue elegida porque a 500°C, están presentes los óxidos simples, pero de manera inestable, pudiendo obtenerse la estructura hidrotalcita nuevamente, por su propiedad de efecto memoria.

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos secados y calcinados.

Sólidos	Superficie específica (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)
MgAl110	103	0,632	176,2
MgAl500	128	0,796	192,3
MgFe110	63	0,376	181,9
MgFe500	39	0,262	173,1
MgFe _{0,5} Al _{0,5} 110	52	0,414	180,7
MgFe _{0,5} Al _{0,5} 500	80	0,484	196,2

La Tabla 1 presenta los resultados de los ensayos de fisiorción. Es posible observar un comportamiento diferente de los cationes trivalentes. Los sólidos con aluminio presentan un aumento de la superficie específica con la calcinación, mientras el sólido con hierro, después de la calcinación pierde aproximadamente la mitad de su área BET. Todos los sólidos sintetizados, secados y calcinados, presentan una distribución de tamaño de poros en la región de los mesoporos, y la tendencia en el crecimiento del diámetro y volumen de los poros es semejante a la de la superficie específica. La estructura mesoporosa de la hidrotalcita se debe al tamaño y forma de las partículas y al patrón de interconexión de las mismas. Su variación puede deberse a que las características morfológicas microscópicas fueron modificadas, por la

modificación en las condiciones de la síntesis (diferente naturaleza de los iones presentes en el medio de síntesis, diferentes concentraciones de las soluciones precursoras, etc.) [4]. Los difractogramas de los sólidos secados a 110°C presentan la estructura hidrotalcita sin reflexiones de otras posibles fases, mientras que los sólidos calcinados a 500°C, solo presentan los picos correspondientes a los óxidos que la forman. La incorporación del Fe como catión trivalente lleva a una disminución considerable en la cristalinidad, las fases que presentan un mayor ordenamiento cristalino son aquellas que no tienen Fe. La substitución con Fe también provoca un corrimiento de las reflexiones de los planos cristalinos hacia menores 2θ . La incorporación de un tercer metal en la estructura hidrotalcita puede conducir a la modificación de los parámetros de la celda cristalina y una variación en la interacción electrostática entre los componentes de las capas y los de la intercapa, debido a la diferencia de los radios iónicos de los cationes involucrados y a sus naturalezas electrónicas [4]. Las fases hidrotalcitas presentan señales características en 2θ iguales a 11,2°; 22,8°; 34,5°; 38,7°; 45,9°; 60,3°; 61,7° y 65,5° (PDF 01-089-0460) [5] mientras que en la fase MgFe se observan los mismos picos con un corrimiento a 2θ menores. (PDF-01-086-0182). Este corrimiento de los picos de reflexión podría indicar un aumento en la distancia interplanar por la substitución de un catión trivalente de mayor radio iónico (radios iónicos: Fe^{3+} : 0,67 Å; Al^{3+} : 0,57 Å) [6]. La etapa de calcinación lleva a la formación de los óxidos simples de los metales presentes o las fases mixtas, dependiendo de la temperatura de calcinación y la naturaleza del metal. Además, se produce la eliminación de los grupos oxhidrilos y de los aniones intercalados. [3]. Cuando las hidrotalcitas fueron calcinadas a 500°C se observan las señales de 2θ en 43° y 62,5° correspondientes al óxido de magnesio (periclase) (PDF 01-089-7746) [7]. Todos los sólidos calcinados presentan un desorden cristalino mayor en comparación con la muestra sin calcinar, porque se destruye la estructura laminar, formándose los óxidos simples [8]. La fase alúmina (Al_2O_3) no es posible identificarla, lo que indicaría que los cationes Al^{3+} se encuentran formando una fase amorfa o están altamente dispersos. Cuando el sólido contiene Fe, podría presentar la fase FeO (PDF 01-077-2355). Ambos óxidos presentan reflexiones a ángulos similares, por lo que no es posible diferenciar cual es la contribución de cada fase a la intensidad de los picos de difracción. Este resultado está en concordancia con lo observado en los perfiles de reducción, donde se observa que para el sólido calcinado a 500°C, el hierro estaría reducido a Fe^{2+} (radio iónico Fe^{2+} = 0,82 Å [6]).

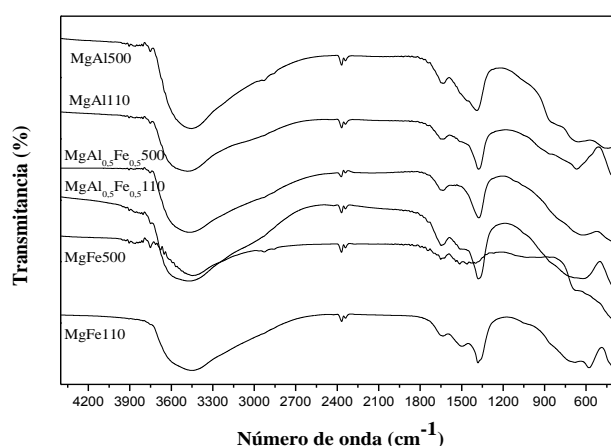


Figura 1. Espectros de IRFT.

Los resultados de IRFT se muestran en Figura 1. Se puede observar en los espectros las bandas de estiramiento que se atribuyen a los enlaces de los óxidos metálicos, entre 500 y 700

cm^{-1} , como así también bandas anchas aproximadamente a 3400 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos oxhidrilos, y otra banda a aproximadamente $1630\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$, que se asigna a las vibraciones de flexión de los mismos aniones. Estas vibraciones corresponderían a las vibraciones de las moléculas de agua intercaladas en la estructura [9]. Los espectros de los sólidos secos y los de MgFe calcinado presentan las bandas correspondientes a los iones carbonatos y a los nitratos coordinados mono y bidentados (1545 cm^{-1}) [10]. Los espectros de todos los sólidos muestran la banda correspondiente a la presencia de los iones nitratos libres (1380 cm^{-1}).

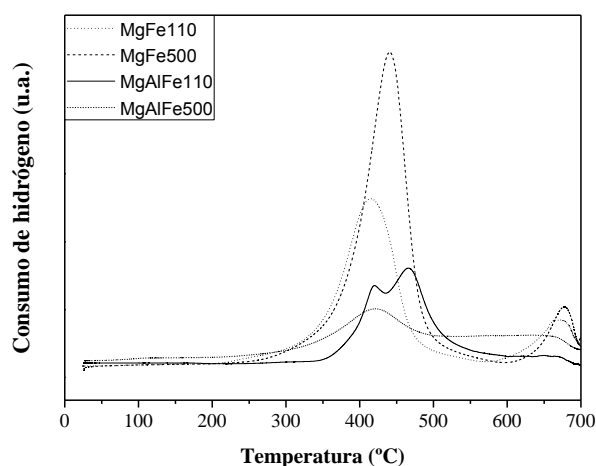


Figura 2. Perfiles de reducción de los sólidos que contienen Fe.

Los ensayos de reducción térmica programada con H_2 se realizaron para estudiar el comportamiento de reducción de los sólidos sintetizados. Las temperaturas correspondientes los máximos de cada uno de los picos de reducción ($T_{\text{máx1}}$ y $T_{\text{máx2}}$), se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperaturas máximas de reducción de los sólidos secados y calcinados.

Sólidos	$T_{\text{máx1}}$ (°C)	$T_{\text{máx2}}$ (°C)
MgAl110	-	652
MgAl500	-	658
MgFe110	416	670
MgFe500	441	678
MgFe _{0.5} Al _{0.5} 110	420	465
MgFe _{0.5} Al _{0.5} 500	420	-

Los sólidos de MgAl presentan una señal de reducción muy débil a aproximadamente 650°C , el MgFe_{0.5}Al_{0.5}500 muestra un pico de reducción a 420°C , mientras que los sólidos restantes que contienen Fe muestran dos regiones de reducción. Las señales presentan una disminución del consumo de H_2 con la calcinación (Figura 2). La primera señal se atribuye a la reducción del hierro, mientras que la mayor temperatura se podría asignar a la reducción del anión de la sal precursora de los metales que constituyen la estructura. De acuerdo a la literatura el ion nitrato se reduce a NO_2^- , NO y NH_3 [11-12]. Cuando el hierro substituye parcialmente al aluminio hay un cambio en los perfiles. El sólido secado a 110°C presenta la segunda reducción a una temperatura considerablemente menor, por lo que el pico se convierte en un hombro de la primera señal. En el sólido calcinado la segunda señal desaparece.

CONCLUSIONES

En este trabajo se muestra que fue posible sintetizar sólidos de estructura laminar tipo hidrotalcita substituyendo el catión trivalente, sin provocar un colapso de la estructura en los sólidos secados a 110°C, considerando que ambos cationes presentan diferentes configuraciones electrónicas y tamaños de los radios iónicos. Después de la calcinación, se obtuvieron los óxidos simples de los metales constituyentes. Estos óxidos presentaron un comportamiento diferente en los ensayos de reducción con hidrógeno, que podría ser atribuible no solo a la menor cantidad de catión hierro presente, sino a la sinergia de los metales con los grupos oxidrilos y los aniones interlaminares presentes en la estructura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el aporte de CONICET, UNSL y ANPCYT. Se agradece a la Dra. Sandra Mosconi por los análisis de FTIR, a la Lic. Esther Fixman por los análisis de fisisorción y el Dr. Jorge González por los análisis de DRX.

REFERENCIAS

1. A. Vaccari. "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catalysis Today*. 41; 53-71. 1998.
2. N. Blanch-Raga, A. E. Palomares, J. Martínez-Triguero, M. Puche, G. Fetter, P. Bosch. "The oxidation of trichloroethylene over different mixed oxides derived from hydrotalcites". *Applied Catalysis B: Environmental*. 160-161; 129-134. 2014.
3. L. M. Rodriguez-Chianga, J. Llorca, Olli Pekka Dahl. "Effect of Fe-Zn-Mg-Al hydrotalcites on the methane potential of synthetic sulfate-containing wastewater". *Journal of Water Process Engineering*. 10; 120-127. 2016.
4. G. Carja, R. Nakamura, H. Niiyama. "Copper and iron substituted hydrotalcites: properties and catalyst precursors for methylamines synthesis". *Applied Catalysis A: General*. 236, 91-102. 2002.
5. M. Sanchez-Cantu, L. M. Peez-Diaz, A. M. Maubert, J.S. Valente. "Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SOx reduction". *Catalysis Today*. 150; 332-339. 2010.
6. R. Chang. "Química". Editorial Mc Graw Hill. 9ª Edición. 2007.
7. W. Xie, H. Peng, L. Chen. "Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 246; 24-32. 2006.
8. Li. Hui, Jia. H, Wei. L, Ping. W. "Phase transformations behaviors of aluminium hydroxides to alpha alumina in air and molten salt". *Journal of Materials Science*. 40, 3259-3261, 2005.
9. L. Cocheci, P. Barvinschi, R. Pode, E. Popovici, E.M. Seftel, "Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption from wastewater". *Chemical Bulletin*. 55; 40-45. 2010.
10. P. Wimonsong, J. Llorca, R. Nitisoravut. "Catalytic activity and characterization of FeZnMgAl hydrotalcites in biohydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy* 38. 10284-10292. 2013.
11. M. L. Ruiz, I. D. Lick, M. I. Ponzi, E. Rodriguez-Castellón, A. Jimenez-Lopez, E. N. Ponzi. "Combustion of diesel soot in NO/O₂ presence. Cesium nitrate and gold catalysts". *Applied Catalysis. A: General*. 392; 45-56. 2011.
12. C. B. Grzona, I. D. Lick, E. Rodriguez Castellón, M. I. Ponzi, E. N. Ponzi. Cobalt and KNO₃ supported on alumina catalysts for diesel soot combustion". *Material Chemistry and Physics*. 123; 557-562. 2011.

ARCILLAS TRATADAS PARA LA REMOCION DE AZUL DE METILENO TREATED CLAYS TO REMOVE METHYLENE BLUE

Rojas Salazar, Libardo¹, Avila, María Cecilia², Comelli, Nora A. ²

¹ FICA, UNSL. . Campus Universitario: Ruta Prov. N° 55 (Ex 148) Ext. Norte. CP 5730Villa Mercedes. (S.L.) Argentina.

²INTEQUI (CONICET) FICA, UNSL. Campus Universitario: Ruta Prov. N° 55 (Ex 148) Ext. Norte. CP 5730Villa Mercedes. (S.L.) Argentina.

mcavila@unsl.edu.ar

RESUMEN

Los efluentes de las industrias textiles están compuestos por colorantes y aditivos que contaminan el medio ambiente. Estos líquidos coloreados son difíciles de tratar y de biodegradar. Son tóxicos para los microorganismos y para la salud de los seres humanos. Se usan en la actualidad diversos tratamientos físicos y químicos para la remoción de colorantes de los efluentes de fábricas textiles. El objetivo de este trabajo es usar una arcilla para la adsorción de un colorante. La arcilla utilizada provino de la provincia de San Juan (Argentina) para la remoción de un colorante básico como el azul de metileno (AM). El AM es un colorante catiónico de fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$. La arcilla fue tratada para lograr una mejor adsorción del colorante. Las variables estudiadas fueron: la influencia de la concentración inicial del colorante, el tiempo de contacto y la masa de adsorbente en la adsorción del colorante.

La concentración final fue analizada por UV. La cantidad de AM adsorbida aumenta cuando la concentración inicial del adsorbato aumenta. La mayor capacidad de adsorción se alcanza en los primeros veinte minutos y el equilibrio a los 180 minutos, aproximadamente. El porcentaje de adsorción aumenta al aumentar la concentración de adsorbente. El sólido adsorbente se sometió a FTIR y a XRD para su análisis, antes y después de la adsorción, observándose diferencias en sus espectros. La arcilla tratada demuestra ser un buen adsorbente para la adsorción de los colorantes.

Palabras Clave: arcillas tratadas, colorantes iónicos, adsorción.

ABSTRACT

The effluents of industrial textile are composed of colorants and additives that polluted the environment. These colored liquids are hard to treat and biodegrade. These are toxic for microorganisms and for human health. Actually there are different physical and chemical treatments used to remove dyes for textile industries waste water. The aim of this work it's use clay for dye adsorption. The clay used in the work to remove a basic dye like methylene blue (MB), it's from San Juan province (Argentina). The MB is a cationic dye with molecular formula $C_{16}H_{18}ClN_3S$. The clay has been treated for a better adsorption of dye. The influence of initial dye concentration, contact time and the amount of adsorbent in the dye adsorption is studied.

The final concentration was measured by UV. The absorbed amount of MB increases when increase the initial concentration of dye. Most adsorption capacity is reached in the first 20 minutes and balance approximately 180 minutes. The percentage of adsorption increases with the increase of clay concentration. The solid adsorbent was subjected to FTIR and XRD

analysis, before and after adsorption, differences in their spectra were observed. The treated clay proves to be a better adsorbent to remove cationic dyes.

Keywords: treated clays, ionic dyes, adsorption.

INTRODUCCIÓN

En el planeta Tierra lo que más abunda es el color. Por lo tanto en nuestras vidas es muy importante el color para nuestros sentidos. La industria del color ha avanzado mucho en los últimos años y con ello su toxicidad. Las industrias textiles arrojan gran cantidad de agua coloreada al medio ambiente sin que esta sea previamente tratada. Existen diferentes procesos para tratar los efluentes coloreados de la industria textil: oxidación química, biodegradación, separación por membranas, procesos electroquímicos, coagulación, floculación y adsorción. La adsorción es uno de los métodos más efectivos para la eliminación del color de las aguas coloreadas de las tintorerías industriales.

En nuestra vida moderna los minerales arcillosos son uno de los materiales más importantes para un gran número de aplicaciones industriales y son los más abundantes en la tierra. Las arcillas se usan en la eliminación y depósito de productos químicos peligrosos para la protección del medio ambiente [1]. Los minerales arcillosos son una buena opción para eliminar los colorantes de las soluciones acuosas coloreadas de los efluentes de las industrias debido a que son materiales baratos, fáciles de extraer y manipular y no son tóxicos.

El presente trabajo se enfoca en evaluar una arcilla tratada, para adsorber colorantes como AM. Las variables a estudiar son: la concentración inicial del colorante, la concentración de adsorbente y el tiempo de contacto.

PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente, con una arcilla proveniente de la provincia de San Juan (Argentina). Ésta fue tratada con ácido sulfúrico a 140 °C en un reactor a presión, luego fue lavada para eliminar la acidez y se secó en un secador spray (este tratamiento fue realizado en el lugar de extracción del material mineral). Las experiencias se llevaron a cabo usando un reactor batch agitado magnéticamente a 350 rpm, con 50 mL de solución de AM y una masa del sólido adsorbente. La influencia del tiempo de adsorción se estudió variando el tiempo de agitación entre 10 y 180 minutos. Las concentraciones de AM utilizadas son 15, 20 y 70 mg/L.

La capacidad de adsorción de la arcilla se midió usando 5 mg, 10 mg, 20 mg y 50 mg de adsorbente con una concentración inicial, C_i de AM de 20 mg/L.

Una vez finalizado el tiempo de agitación, las muestras se llevaron a una centrifuga (Cavour VT 3216), por 20 minutos a 2000 rpm para separar la solución coloreada de la arcilla tratada.

La concentración del colorante después de la adsorción, C_t , se midió ópticamente en un espectrofotómetro UV-188 Shimadzu, a la máxima longitud de onda, $\lambda_{max} = 664$ nm.

La estructura cristalina de la arcilla natural y la tratada se estudió por difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Rigaku D-Max III equipado con radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5378$ Å, 40 kV, 30 mA).

Se caracterizaron ambos sólidos por FTIR también en un equipo Perkin-Elmer Spectrum RX1 con transformada de Fourier. Se prepararon pastillas autosoportadas (12 mg/cm²) a partir del material en polvo finamente molido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capacidad de adsorción Q_t en mg/g se obtiene según la ecuación:

$$Q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{M}$$

Donde C_i , es la concentración inicial de colorante y C_t en mg/L, V volumen de la solución en litros y M , masa de adsorbente en gramos. La capacidad de adsorción de la arcilla tratada aumenta rápidamente en los primeros 30 minutos, en este tiempo el porcentaje de adsorción fue 26.6, 35 y 82.4 % para las C_i de 15, 20 y 70 mg/L, respectivamente con una masa de adsorbente de 5 mg según se puede observar en la Figura 1.

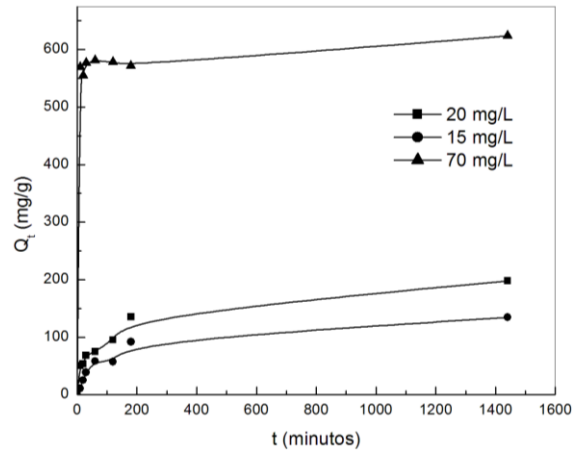


Figura 1. Influencia del tiempo de contacto

Al aumentar la concentración de adsorbato aumenta la cantidad de AM adsorbido, mientras que el porcentaje de remoción del colorante a los 1440 min de adsorción tiene el comportamiento mostrado en la Figura 2.

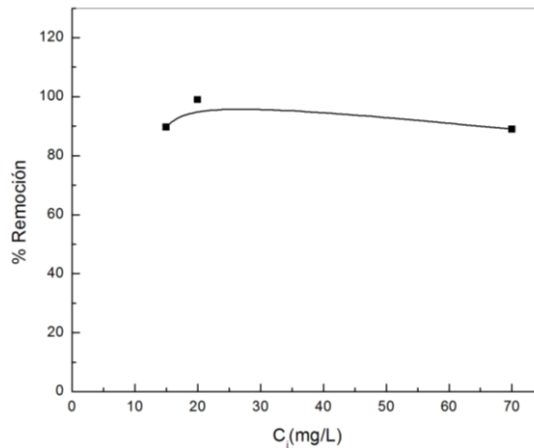


Figura 2. % Remoción vs concentración inicial de colorante

Es evidente que la remoción de AM disminuye con el aumento de la concentración inicial aunque la cantidad real de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente aumentó con el aumento de C_i (Figura 1).

La remoción de AM aumentó con el aumento de la concentración de adsorbato mientras la resistencia a la absorción de AM de la solución disminuye con el aumento en la concentración de AM (Figura 2). El porcentaje de adsorción también aumenta con el aumento de la C_i debido al aumento en la fuerza impulsora [2].

De la variación de la masa de adsorbente, Yagub et al [3], explica que la dosis de adsorbente es un parámetro importante del proceso, para determinar la capacidad de un adsorbente en ciertas condiciones de operación. Generalmente, el porcentaje de colorante removido aumenta con el aumento de la concentración de adsorbente, donde la cantidad de sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente aumentará por el aumento de la cantidad de adsorbente. La influencia de la cantidad de adsorbente da una idea de la habilidad para remover un colorante, con una pequeña cantidad de adsorbente será más beneficioso desde el punto de vista económico. La Figura 3 muestra este comportamiento. A medida que aumenta la concentración de adsorbente se incrementa la remoción de AM. En la Figura 4 se observa que el porcentaje de adsorción de AM aumenta de 47 a 99 % cuando la concentración de arcilla ácida aumenta de 0,1 a 1 g/litro. Sin embargo una gran cantidad de adsorbente resulta en una baja capacidad para la remoción AM.

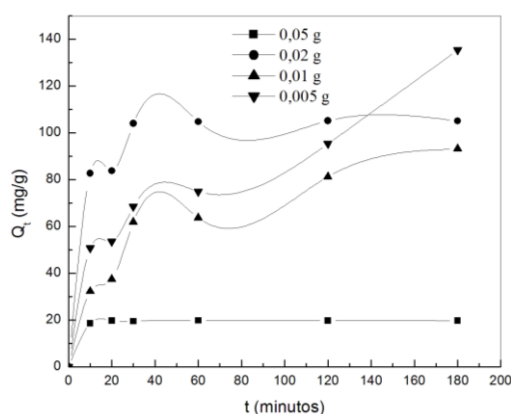


Figura 3. Q_t a diferentes tiempos con masa de adsorbente variable

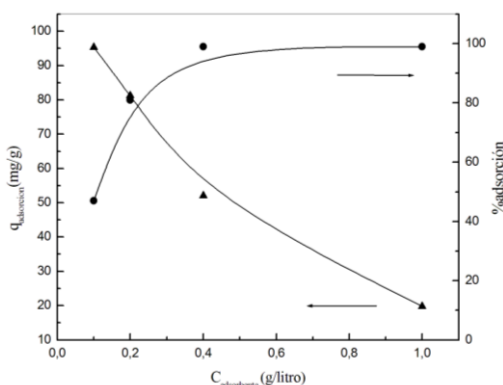


Figura 4. Porcentaje de adsorción vs $C_{adsorbente}$

De los estudios de DRX de la arcilla natural [ICDD PDF-2 00-003-0015] corresponde a un silicato de calcio, magnesio y aluminio hidratado perteneciente a una montmorillonita-15A. La arcilla natural proveniente de San Juan posee un pico en 2θ $5,88^\circ$ similar a la citada por la base de datos que posee un pico típico en 2θ 5° . Al comparar la natural con la tratada, 2θ ha sufrido un desplazamiento de $5,88^\circ$ y $5,17^\circ$ respectivamente (Figura 5). La distancia d calculada es $7,52 \text{ \AA}$ y $8,55 \text{ \AA}$ para la arcilla natural y la tratada respectivamente, esta expansión sugiere, un intercambio de iones [4].

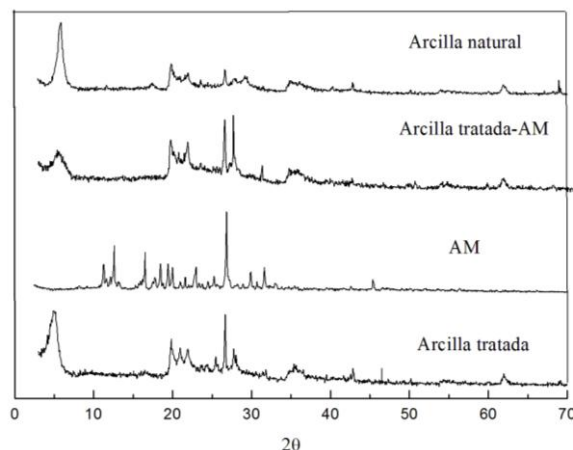


Figura 5. Difractogramas de las muestras de arcilla tratada, no tratada, y con AM adsorbido.

El espectro de IR de una arcilla es sensible a su composición química, sustituciones isomórficas y el orden de las capas. Esta es la técnica individual más informativa para la evaluación de la química y la mineralogía de cristal de una muestra de mineral arcilloso [5]. El espectro infrarrojo de los sólidos se presenta en la Figura 6, las bandas a 3646 (H-O-H estiramiento), 3626 (Al-Mg-OH estiramiento), 1031 (Si-O-Si estiramiento), 463 (Si-O-Si flexión), típicas de la especie mineralógica montmorillonita [6]. Las bandas en 915 y 843 cm^{-1} corresponden a los grupos hidroxilos de Al_2OH y AlMgOH , respectivamente, de la arcilla natural. Estas bandas desaparecen o se debilitan sugiriendo que existe una reducción parcial de Al y Mg en la estructura de la arcilla tratada [7]. En la banda 3.630 cm^{-1} corresponde a la banda de adsorción del agua y esta varía con el contenido de agua en los minerales arcillosos. La Figura 6 muestra que la arcilla tratada ha adsorbido mayor cantidad de agua que la que posee la arcilla natural según se puede sugerir desde el espectro.

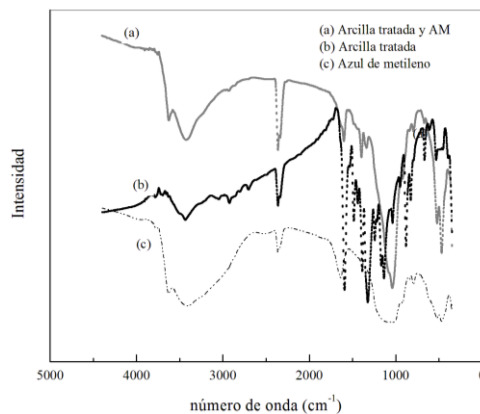


Figura 6. FTIR de arcilla natural y arcilla con tratamiento ácido.

CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas se concluye que en los primeros 30 minutos de contacto, la arcilla extrae alrededor del 70% del colorante presente en la solución. Esta cantidad de AM removido puede llegar a ser mayor si se aumenta la cantidad de arcilla alimentada.

Es evidente que la remoción de AM disminuye con el aumento de la concentración inicial aunque cantidad real de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente aumentó con el aumento de C_i .

De la DRX se sugiere que existe una expansión en la distancia d , indicando un intercambio de iones.

De los FTIR se puede inferir que la arcilla tratada posee mayor cantidad de agua, y además las bandas correspondientes a los hidróxidos de Al y Mg, han disminuido habiendo sido sustituidos por el tratamiento ácido.

A medida que aumenta la concentración de adsorbente se incrementa la remoción de AM. El porcentaje de adsorción de azul de metileno aumenta de 47 a 99 % cuando la concentración de arcilla ácida aumenta de 0,1 a 1 g/litro.

De lo anterior, la arcilla tratada es un buen adsorbente para remover AM.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos el aporte de INTEQUI Y UNSL.

REFERENCIAS

1. Clay Materials for Environmental Remediation, Suryadi Ismadji, Felycia Edi Soetaredjo, Aning Ayucitra, Ed. Springer, 2015, página 3.
2. Indra Deo Mall, Vimal Chandra Srivastava, Nitin Kumar Agarwal, Indra Mani Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61 (2005) 492-501.
3. Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*: 209 (2014) 172-184.
4. Liang-guo Yan, Li-lu Qin, Hai-qin Yu, Shuang Li, Ran-ran Shan, Bin Du. Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling. *Journal of Molecular Liquids* 211 (2015) 1074–1081.
5. Clay Materials for Environmental Remediation, Suryadi Ismadji, Felycia Edi Soetaredjo, Aning Ayucitra, Ed. Springer, 2015 página 108.
6. V. C. Farmer. *The Infrared Spectra of Minerals*. Monograph 4. Mineralogical, 1974.
7. Jadambaa Temuujin, Mamoru Senna, Tsedev Jadambaa, Dashdende Burmaa, Shaarii Erdenechimeg and Kenneth JD MacKenzie. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 81: 688-693 (2006).

ÍNDICE DE AUTORES

A			
Acuña, V.	199	Comelli, N.	367, 373
Almazán, L.	175, 187	Correa de Araujo, A.	151
Alitta, M.	163	Cunha C.	349
Almandoz, G.	145	Curutchet, G.	43
Amaya, G.	181	D	
Arias, M.	7, 205	da Luz, J.	355, 361
Arroqui, A.	121	Dani, N.	85
Avila, M.	373	da Silva Lima, M.	73
B		De la Vega, L.	13
Baldo, C.	163	Delahaye, C.	217
Balladore, F.	343	Delgado, S.	13
Barbosa, L.	295	de Magalhães Viana, P.	73, 91, 151
Barcelos, V.	355	De Micco, G.	307, 325
Baroni, M.	325	Diaz A.	37, 67
Barrera, E.	229, 265	Díaz, E.	163
Barroso Quiroga, M.	181, 199	Díaz, V.	205
Bazan, V.	313	Drajlin, D.	253, 277
Benegas, O.	343	Duk, M.	235
Berenguer, T.	217	E	
Bilbao, M.	217	Echeverry, L.	79
Braga, P.	55, 301	Espín, E.	67
Brandaleze, E.	313	Espinoza, D.	235
Bohé, A.	307, 325	Esquivel, M.	319, 337
C		Eyzaguirre, P.	13
Calvo, V.	1, 163,	F	
Camporotondi, D.	7	Fernandez, G.	325
Campos, A.	361	Fernández Morantes, C.	43
Cano, E.	61	Fernández Solarte, A.	43
Caroprese, E.	241	Fernández Robbio, L.	145
Caroprese, M.	211	Ferrando, A.	19
Carrizo, J.	163	Flores, H.	271, 283
Carnicero, A.	319	Flores, L.	277
Castillo, D.	13	Flores, M.	49
Castrillo, N.	25	Fraile, M.	145
Castro, G.	7, 133	França, S.	169, 301, 349
Cataño, J.	79	Furlong, O.	1
Centeno, J.	13	G	
Cevinelli, H.	133	Gadelha, T.	169
Christidis, G.	85	Gamarra Lefter, M.	175, 187
Chiacchiarini, P.	19	Garay Romero, L.	181, 199
Chipana, V.	13	García, L.	133
Chocrón, M.	7, 205	García, V.	367
Chuk, O.	31	Garrido, L.	97
Clavijo, C.	13	Gatica, G.	217
Colque, I.	67	Giaveno, A.	19

Gil, J.	31	Núñez, E.	31
Godoy, M.	145	O	
Gonçalves, A.	169	Obregón, S.	337
Gonçalves, C.	55	Ojeda, M.	253, 259, 295
Gonzalez García, G.	103, 109	Orce, A.	283
González, J.	145, 223, 295	Orosco, P.	295
González, L.	175, 187	Orozco, I.	67, 241, 313
Gonzalez, M.	133	P	
Grasso, M.	223	Papini, R.	193
Grau, J.	325	Pavez-Giani, V.	289
Guibaldo, C.	307	Peçanha, E.	127
Gutiérrez, L.	31	Perea, C.	247
H		Pimentel, M.	193
Hidalgo, N.	61	Pinna, E.	223, 253, 259
K		Pizarro, R.	7
Kahn, H.	85	Pomiro, F.	325
Kwok, L.	271	Ponce, M.	367
L		Ponzi, M.	367
Lara, R.	67, 211, 241	Q	
Lombardi, M.	115	Quinzano, V.	229, 265
Luz, A.	349	Quiroga, A.	319
M		R	
Machado, G.	85	Resentera A.	277
Magriotis, Z.	193	Restrepo Baena, O.	247
Magriótis Papini, R.	73, 91, 151	Reyes, R.	289
Mamani, C.	331	Ribeiro, R.	349
Marchevsky, E.	181, 199	Riveros, A.	271
Marchevsky, N.	181, 199	Rizzo A.	349
Martínez, A.	259	Rodriguez, M.	223, 253, 259, 277, 301
Martinez, J.	97	Rodríguez Medina, C.	31
Matar, M.	61	Rojas, N.	79
Meissl, R.	211, 229, 265, 331	Rojas Salazar, L.	373
Menéndez Aguado, J.	103, 109	Romero, M.	121, 241
Menéndez Aguado, L.	103	Rosales G.	301
Mercado, A.	25	Ruiz, M.	253, 259, 295
Mercado, M.	163	S	
Merino, N.	367	Salem, C.	133
Mexias, A.	85	Sarquís, P.	133
Mocciaro, A.	115	Schneider, C.	127
Monte, M.	127	Scian, A.	115
Morillo, E.	49	Senese, A.	61
Munuce, C.	163	Sepúlveda, M.	193
Muñoz, E.	37	Silva, P.	7
Murúa, C.	37	Soria, M.	121
N		Soule, R.	163
Navarro, P.	235, 289	Suarez, D.	277
Negrelli, M.	121	Surin, L.	19
Nolasco, C.	19		

T

Torres Deluigi, M.	1
Torres, F.	139
Torres Sánchez, R.	43, 49, 157

U

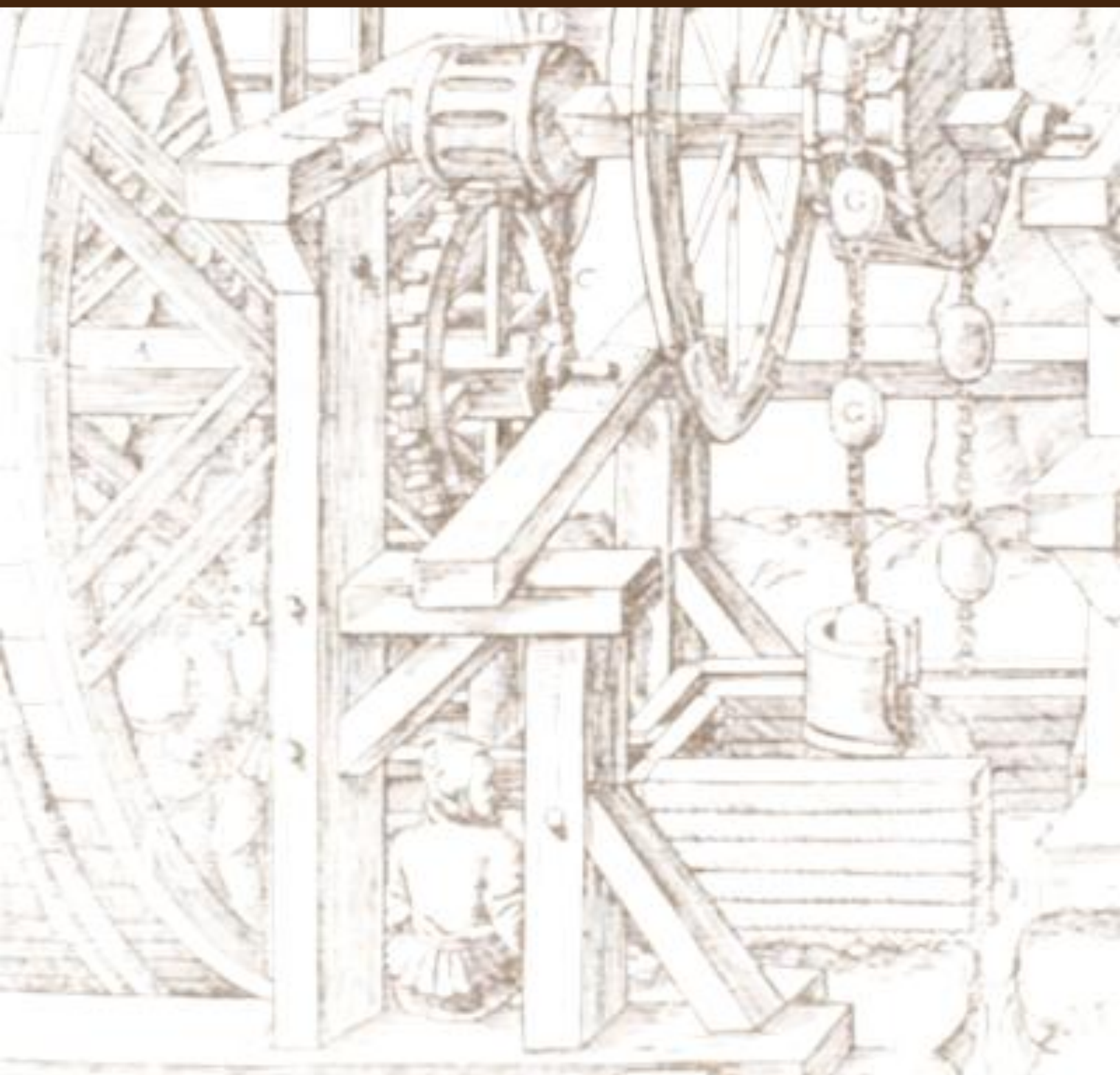
Ulla, M.	139
Undabeytia, T.	49
Uñac, R.	343

V

Valdez, S.	283
Valente, G.	145
Vargas, C.	235, 289
Venturini, M.	7
Viana, P.	193
Vidales, A.	343
Vidal Treber, J.	181, 199
Volzone, C.	25, 97

Y

Yarza, F.	157
-----------	-----



ISBN 978-987-575-147-7



9 789875 751477