

# XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales

17, 18 y 19 de Octubre de 2018  
Catamarca, Argentina





**AUTORIDADES UNCA**

**RECTOR**

Ing. Flavio Sergio Fama

**VICE-RECTORA**

Dra. Elina Azucena Silvera de Buenader

**SECRETARÍA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

Dra. Teresita Rojas

**AUTORIDADES FACULTAD DE TECNOLOGÍA  
Y CIENCIAS APLICADAS**

**DECANO**

Ing. Agrim. Carlos Humberto SAVIO

**VICEDECANO**

Ing. Jesús Eduardo CANO

**SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN**

Dra. Marta Susana CAÑAS



## COMITÉ CIENTIFICO

**Coordinador:** Fernando Torres. IDIM.UNCA  
**Colaboradores:** Olga Teresita Regalado. IDIM. UNCA;  
Martha Cañas. FT y CA-UNCA

### *Integrantes:*

**Miguel Ángel Más. IDIM-UNCA**  
**Gabriel A. Barrionuevo. IDIM-UNCA**  
**Roberto Meissl. IIM-UNSJ.**  
**Víctor Quinzano. IIM-UNSJ.**  
**Vanesa Bazán. IIM-UNSJ**  
**Pedro Sarquis – IIM-UNSJ**  
**María del C. Ruiz. UNSL. CONICET**  
**Alejandra Giaveno. UNCo. CONICET**  
**Patricia Chiacchiarini. UNCo. CONICET**  
**Nicolás Carrizo Rosales-UNLAR**  
**Laura Sanchez- CIPROMIN-INTEMIN**  
**Horacio R. Flores. INBEMI-UNSA**  
**Natalia Marchevsky. UNSL. CONICET**  
**Eduardo Marchevsky. INTEQUI. CONICET-UNSL.**  
**Mario Rodríguez. UNCuyo.**  
**Marcelo Esquivel. CNEA-CONICET-UNCo.**  
**Luis Gonzaga Santos Sobral-CETEM-BRASIL**  
**Paulo Braga-CETEM-BRASIL**  
**Cristian Vargas, USACH, Chile**  
**Patricio Navarro, USACH, Chile**



## **COMITÉ ORGANIZADOR:**

**Presidente:** Ing Rodolfo MICONE  
**Vicepresidente:** Mg. Gabriel BARRIONUEVO  
**Secretaria:** Ing. Claudia CALETTI

### **Vocales:**

Ing. Diego VEGA  
Ing. Denis RIQUELME  
Ing. Germán RODRIGUEZ  
Ing. Gerardo FUENTES

### **Colaboradores:**

Ing. Guillermo SINNER  
Ing. Héctor MERCADO  
Ing. Ramón MARTINEZ  
Esp. María I. KORZENIEWSKI



## PROLOGO

Como miembros de la comunidad educativa y científica del ámbito de las Ciencias Aplicadas, nos complace presentar este libro, que contiene los trabajos completos revisados por especialistas de las temáticas convocadas para las XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales (JATRAMI).

Las JATRAMI se han destacado como el espacio donde se reúnen los más importantes especialistas Nacionales y Latinoamericanos en el área del Tratamiento de Minerales constituyen un ámbito que propicia, no sólo el intercambio del conocimiento científico, sino también la participación de los sectores productivos, interesados en las temáticas que se abordan.

Durante el desarrollo de las XIV JATRAMI, que se realizaron por primera vez en su historia en Catamarca los días 17, 18 y 19 de Octubre de 2.018, se habilitaron las siguientes áreas: Caracterización y Procesamiento de Minerales; Hidrometalurgia y Pirometalurgia; Biohidrometalurgia; Modelado de Procesos Metalúrgicos; Nuevas Tecnologías Hidrometalúrgicas; Control y Tratamiento de Efluentes; Cierre de Minas. Reciclaje; Tecnologías de Procesamiento y Producción de Litio.

Este libro es el reflejo de la creatividad de cada uno de los investigadores, y del espíritu de superación de quienes supieron plasmar en sus trabajos, distintos desafíos relacionados con el conocimiento y el aprovechamiento sostenible de los recursos minerales.

Es nuestro deseo que cada una de estas experiencias resulten útiles para enriquecer el trabajo diario, que sirva para adaptarlas en sus contextos y, de este modo, valorar lo que los investigadores piensan y hacen.

Estamos especialmente agradecidos a los integrantes del comité científico, quienes leyeron, comentaron y evaluaron los trabajos completos que conforman este libro. ¡Gracias por su invaluable aporte!

*Comité Organizador*



# Biohidrometalurgia

---

Biooxidación de un mineral moncentrado de oro de Andacollo, Neuquén (Argentina)

Biooxidation of a gold concentrate ore from Andacollo, Neuquén (Argentina)

Gabriela Calegari<sup>1</sup>,  
Ricardo Ulloa<sup>1,2</sup>,  
Alejandra Giaveno<sup>1,2</sup>,  
Laura Lavalle<sup>1,2</sup>

---

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

<sup>2</sup> PROBIEN (CONICET-UNCo), Facultad de Ingeniería, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén, Argentina.  
laura.lavalle@fain.uncoma.edu.ar

## RESUMEN

La biohidrometalurgia es una alternativa que ha crecido en interés y aplicaciones comerciales en las últimas décadas, por ser un proceso rentable, eficiente y biosustentable. Dentro de esta tecnología, se pueden tratar minerales de baja ley, donde la extracción de metales es realizada por microorganismos específicos que llevan a cabo la solubilización. En este trabajo se evaluó la acción microbiana de dos consorcios mesófilos sobre un mineral concentrado del distrito minero Andacollo (Neuquén, Argentina), conteniendo pirita ( $\text{FeS}_2$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y covelita ( $\text{CuS}$ ) como componentes mayoritarios con una concentración en oro y plata de 65,4 y 5,9 g/ton, respectivamente.

Se conformaron dos consorcios con microorganismos acidofílicos; uno con dos cepas de colección y otro con un consorcio bacteriano nativo obtenido de las inmediaciones del yacimiento. Las experiencias se realizaron en bioreactores agitados neumáticamente a 30°C con 1% p/v de densidad de pulpa #200. Se utilizó un medio de cultivo definido sin hierro a pH inicial 1,8. Además, se incluyó un control estéril. Se realizó el seguimiento del pH, Eh, y metales en solución; y se realizaron ensayos de difracción de rayos X (DRX) y cianuración sobre el mineral.

Los porcentajes de solubilización de cobre, zinc y hierro fue 75,3; 27,2 y 22,5 para el consorcio de cepas de colección; 51,4; 21,8 y 16,4 para el consorcio nativo y para el sistema estéril 10,0; 0,9 y 1,9; respectivamente. La solubilización de cobre siguió del modelo cinético de núcleo reactivo. Los ensayos de cianuración mostraron que ambos consorcios fueron capaces de mejorar la recuperación de oro (>70%) respecto al ensayo control estéril (37%).

**Palabras Clave:** biohidrometalurgia, cobre, zinc, concentrado de oro, microorganismos acidofilos.

## ABSTRACT

Biohydrometallurgy is an alternative that has grown in interest and commercial applications in recent decades, as it is a profitable, efficient and biosustainable process. In this way, low-grade minerals can be processed by specific microorganisms that carry out the metal solubilization. In this work, the microbial performance of two mesophilic consortiums on a concentrated mineral from the Andacollo mining district (Neuquén, Argentina) was evaluated. The mineral contains pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), sphalerite ( $\text{ZnS}$ ) and covelite ( $\text{CuS}$ ) as major components with 65,4 g/ton of gold and 5.9 g/ton of silver.

Two consortia with acidophilic microorganisms were used; one with two collection strains and another with native bacteria obtained from the mining area. The experiments were carried out in pneumatically stirred bioreactors at 30 ° C, with 1% w/v pulp density # 200. A defined culture medium without iron with initial pH 1.8 was used. In addition, a sterile control was included. The pH, Eh and metals in solution were measured. In addition, X-ray diffraction and cyanidation tests were carried out. The solubilization percentages of copper, zinc and iron were 75.3, 27.2 and 22.5 for the collection strains; 51.4, 21.8 and 16.4 for the native consortium and 10.0, 0.9 and 1.9 for the sterile system; respectively. The dissolution of copper followed the shrinking core kinetic model.

Solid residues were used in cyanide leaching tests that showed more than 70% of gold recovery for both cultures and 37% for the sterile control assay.

**Keywords:** biohydrometallurgy, copper, zinc, gold concentrate, acidophilic microorganisms.

## INTRODUCCIÓN

Gran cantidad de metales de interés industrial se encuentran en forma de sulfuros en la naturaleza. Si bien la pirometalurgia es el tratamiento más utilizado para el tratamiento de este tipo de minerales, en las últimas décadas se ha incrementado la utilización industrial de técnicas incluidas en la biohidrometalurgia, destacándose la biolixiviación y la biooxidación de minerales [1]. Para el caso particular de minerales de oro refractarios, el empleo de microorganismos oxidantes del hierro y del azufre, capaces de crecer a distintas temperaturas es una tecnología eficiente como pre-tratamiento del mineral [2].

La producción minera de oro a nivel mundial registró una cifra récord en 2017, con un total de 3.292 toneladas extraídas. China encabeza la clasificación, seguidos por Australia, Rusia, Estados Unidos y Canadá en los cinco primeros puestos, con Perú y Sudáfrica a mayor distancia. En relación a la producción nacional el informe Gold Focus 2018, realizado por la consultora Metal Focus especializada en metales preciosos, destaca también a Argentina en términos de crecimiento y la posiciona en el puesto 13 de la lista, indicando que aumentó su producción de oro un 10,9%, desde 58 a 65 toneladas, gracias a la mejora de la productividad en sus minas de Cerro Negro y Veladero [3]. La provincia de Neuquén tiene reservas importantes conteniendo oro refractario. La explotación de los yacimientos se llevó a cabo de manera intermitente alternando períodos prósperos, con la intervención de empresas públicas y/o privadas, con otros donde la actividad disminuyó ostensiblemente. En todos los casos el proceso aplicado contempló la extracción del mineral y su posterior concentración por flotación pero nunca se aplicó biohidrometalurgia como pretratamiento.

En este trabajo se estudió la biooxidación de una muestra de concentrado de flotación del yacimiento Andacollo-Neuquén utilizando dos consorcios bacterianos, uno compuesto por cepas de colección (*Acidithiobacillus ferrooxidans* y *thiooxidans*) y otro con

cepas nativas aisladas de la zona del mismo yacimiento minero.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Mineral**

El mineral utilizado fue extraído del distrito minero Andacollo. El tipo de yacimiento es mesotermal y se encuentra ubicado en el departamento Minas, Neuquén, Argentina. Las vetas, encajadas en andesita, dacita, (rocas volcánicas) o en pizarra, tienen rumbo predominante E-O y NE-SO, con fuerte inclinación hacia el N y al SE y hasta la vertical [4]. En este trabajo, se utilizó mineral concentrado por flotación en la plata de tratamiento de la localidad de Andacollo. La muestra fue molida hasta pasante malla Tyler 200 (74 $\mu$ m) y presentó la siguiente composición química en ppm: Fe 1394, Zn 626 y Cu 31. La ley del concentrado fue determinada por la empresa Andacollo Gold y resultó ser Au 65,4 g/ton y Ag 5.917 g/ton. El mineral concentrado está constituido por sulfuros polimetálicos; y el oro está principalmente ocluido en pirita. Adicionalmente, gran cantidad de zinc y cobre se encuentran en forma de sulfuros. Por análisis DRX se determinó que las fases presentes en la muestra fueron pirita, esfalerita, covelita, galena cuarzo y feldespato.

### **Consortios microbianos**

Para este estudio, se utilizaron dos tipos de inóculos, uno conformado por cepas microbianas autótrofas de colección y otro compuesto por un consorcio de microorganismos aislados en el predio de la empresa minera que opera en la localidad de Andacollo (Neuquén). Las cepas de colección fueron *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 11477 y *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM 11478 llamadas en este trabajo “Af” y “At”, respectivamente. Mientras que, al consorcio proveniente de los acopios generados en antiguos procesos de flotación y que en la actualidad constituyen un pasivo ambiental minero, se lo llamó “nativo” del cual la población mayoritaria pertenece a la familia

Acidithiobacillaceae. Cada consorcio fue cultivado en medios específicos a 30°C.

### **Procedimiento experimental para los ensayos de biolixiviación**

Las experiencias se realizaron en biorreactores neumáticamente agitados conteniendo un volumen final de 3 L de medio 882 sin agregado de sales de hierro (II) a pH 1,8; 30°C y el mineral, con densidad de pulpa de 1% p/v. Se preparó también un control estéril en las mismas condiciones adicionando timol en metanol (al 1% p/v) en lugar del inóculo.

Inicialmente se realizó la estabilización de pH mediante el agregado de  $H_2SO_4$  1:3, de acuerdo con los ensayos preliminares. Luego se realizó la inoculación de los biorreactores al 10 % del volumen final utilizando cultivos del consorcio nativo y del consorcio Af-At, según corresponda, previamente filtrados y resuspendidos en medio líquido estéril.

Durante el desarrollo del ensayo, se extrajeron muestras periódicas para la determinación de pH, Eh; hierro total, zinc y cobre por espectrofotometría de absorción atómica. Los residuos de minerales de cada ensayo fueron analizados por difracción de rayos X y adicionalmente se realizó cianuración sobre los mismos para evaluar la recuperación de oro.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los experimentos de biooxidación se mantuvieron en operación durante 150 días. La evolución del pH y Eh para los tres sistemas se muestra en la Figura 1.

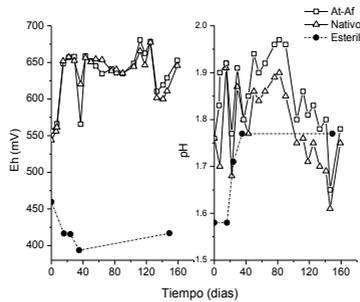


Figura 1. Evolución del pH y Eh para los ensayos de biooxidación y estéril usando el mineral concentrado por flotación en la planta de tratamiento de Andacollo.

A partir de las mediciones de pH se pudo observar que ambos consorcios presentaron similar evolución con valores iniciales alrededor de 1,75, con incrementos hasta 1,9-1,95 para luego disminuir, posiblemente debido al ácido producido por la actividad oxidativa de las bacterias oxidantes del azufre. Por otro lado, el pH en el control estéril tomó un valor inicial de 1,58 tendiendo a aumentar, posiblemente debido a la disolución de especies alcalinas contenidas en el mineral, alcanzando valores cercanos a 1,76. El Eh inicial en los sistemas inoculados fue de 550 mV y se estabilizó en aproximadamente 650 mV y en 400 mV en el estéril.

Las cinéticas de solubilización de cobre, cinc y hierro se muestran en la Figura 2.

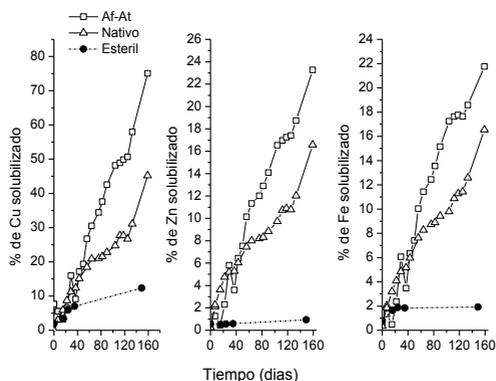


Figura 2. Solubilización de metales Cu, Zn y Fe del concentrado tratado en los ensayos de biooxidación y esteril

Se puede observar que el consorcio compuesto por At-Af solubilizó más rápidamente y un mayor porcentaje de todos los metales con respecto al consorcio nativo. En la tabla 1 se presentan los valores de las cantidades de metales solubilizados a los 150 días de experiencia.

Tabla 1: Valores alcanzados en la solubilización de metales por los consorcios y sistema estéril luego de 150 días de ensayo [ppm]

Metal	Concentración de metal [ppm]		
	Consortio con cepas Af-At	Consortio con cepas nativas	Control estéril
Cu	23,27	13,96	3,10
Zn	145,68	110,31	5,75
Fe	303,30	230,70	26,92

El análisis de los difractogramas de DRX de los residuos generados en el proceso de biooxidación permitió observar una disminución en la intensidad de los picos asignados a pirita y esfalerita, mientras que no pudo ser detectada covelita debido a la oxidación que sufrió este mineral durante el proceso. Adicionalmente, se observaron líneas de difracción correspondientes a azufre proveniente de la oxidación de

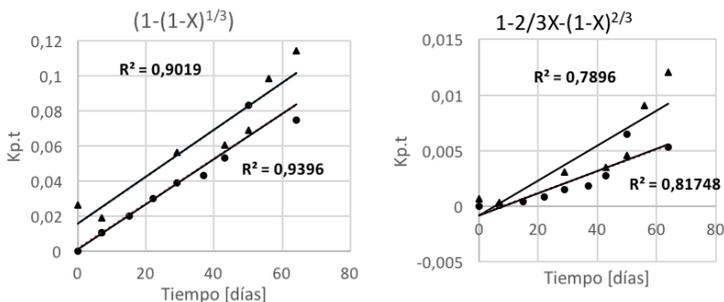
la esfalerita. Por otra parte, en los difractogramas no se evidenció presencia de jarosita ya sea porque se formó en pequeñas cantidades y no pudo ser cuantificada o porque las condiciones de pH no favorecieron la precipitación de este hidroxisulfato.

Mediante los ensayos de cianuración se comprobó un incremento en la recuperación de oro en las muestras tratadas por biooxidación siendo los porcentajes obtenidos: 70,2% para el cultivo Af-At, 76,1% para el consorcio nativo y 37,1% para el mineral sometido a lixiviación química.

Adicionalmente, se aplicó el modelo de núcleo reactivo a la cinética de biolixiviación de cobre del mineral concentrado. El modelo propone que la cinética puede ser controlada por alguno de los pasos que ocurren en la interfase sólido-líquido; difusión a través de la película líquida, difusión a través de la capa de producto o reacción química. En sistemas de biolixiviación llevados a cabo en tanques con agitación, se puede suponer que la cinética de lixiviación no está controlada por problemas de difusión a través de películas líquidas [5].

Se analizaron los ajustes de los datos experimentales en gráficas de  $k_p t = 1 - 2/3X - (1-X)^{2/3}$  y de  $k_p t = (1 - (1-X)^{1/3})^3$ , que representan la difusión a través de la capa producto y la reacción química, respectivamente. En las ecuaciones  $k_p$  representa la constante de velocidad parabólica ( $\text{días}^{-1}$ ),  $t$  el tiempo (días) y  $X$  la fracción de cobre reaccionado [6].

Se pudo determinar que para los dos ensayos de biooxidación, al inicio de la disolución de cobre (en los primeros 60 días) el control de la cinética de disolución fue químico ya que en esta etapa ocurre el ataque al mineral por los agentes oxidantes, sin problemas difusivos desde el medio líquido hacia la superficie del mineral (Figura 3).



Figuras 3. Ajuste de datos experimentales de disolución de cobre para mineral Andacollo al inicio de la biolixiviación utilizando el modelo de núcleo reactivo:(▲) Af-At y (●) nativo.

En cambio, al finalizar la disolución del cobre ninguna de las etapas tuvo control exclusivo del proceso (Figura 4), posiblemente debido a que durante la lixiviación del mineral se generó una capa de azufre elemental, según indican los difractogramas, o un posible precipitado de jarosita sobre la superficie del mineral, impidiendo la libre difusión tanto de los agentes oxidantes hacia el mineral como de los productos obtenidos hacia el medio.

Las productividades máximas alcanzadas por el consorcio Af-At para Cu y Zn fueron 0,42 y 3,14 ppm/día; para el consorcio nativo 0,34 y 2,91 y para el estéril 0,10 y 0,04 respectivamente. La menor performance desarrollada por el consorcio nativo podría deberse a que éste fue aislado de una zona del yacimiento donde las condiciones ambientales presentaban valores de pH cercanos a la neutralidad y posiblemente esto ha causado una disminución en las capacidades metabólicas de los microorganismos presentes para oxidar sulfuros y/o hierro en condiciones de acidez extrema y para mejorar su rendimiento habría que someterlo a periodos de adaptación al mineral y a las condiciones de ensayo más prolongados.

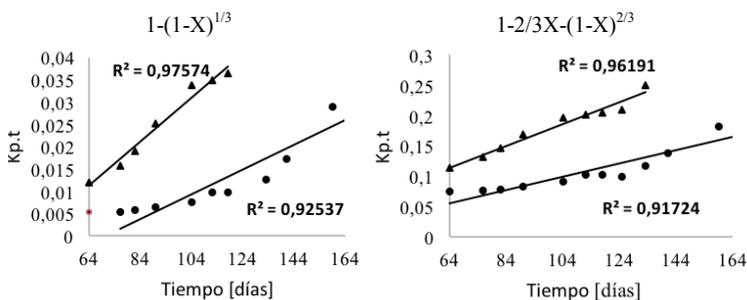


Figura 4. Ajuste de datos experimentales de disolución de cobre para mineral de Andacollo al final de la biolixiviación utilizando el modelo de núcleo reactivo:(▲) Af-At y (●) nativo.

## CONCLUSIONES

Los tratamientos de biooxidación del concentrado de flotación de Andacollo permitieron un porcentaje de solubilización de cobre, zinc y hierro de 75,3; 27,2 y 22,5 para el consorcio de cepas de colección; 51,4; 21,8 y 16,4 para el consorcio nativo y para el sistema estéril 10,0; 0,9 y 1,9; respectivamente. La cianuración de los residuos de los ensayos mostró un incremento en la recuperación de oro en las muestras tratadas por biooxidación de 70,2% para el cultivo Af-At, 76,1% para el consorcio nativo y 37,1% para el control estéril; indicando el beneficio en la utilización del pre-tratamiento en la recuperación de oro.

Los modelos aplicados a los ensayos de biooxidación indican que al inicio de la disolución de cobre el control de la cinética fue químico y que a partir de los 60 días no hubo control exclusivo del proceso por difusión a través de la capa producto o por reacción química, en concordancia con lo observado en los difractogramas de rayos X.

## REFERENCIAS

1. J.A. Brierley and C.L. Brierley. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. Biohydrometallurgy and

Environment toward the mining of the 21st century: Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS 99, Madrid, España. R. Amils and A. Ballester (Eds.), Part A 81-89. 1999.

2. T. Williams, M. Gunn, A. Jaffer, P. Harvey, P. Tittes. The application of Geobiotics, LLC'S GeoCoat® Technology to the bacterial oxidation of a refractory arsenopyrite gold concentrate. Hydrometallurgy: Proceedings of the Sixth International Symposium. Ed. Young, C.; Taylor, P.; Anderson, C.; Choi, Y. 474-483. 2008.
3. <https://www.oroinformacion.com/es/OroInformacion/60/1492/Nuevo-r%C3%A9cord-de-la-producci%C3%B3n-minera-de-oro-en-2017-3292-toneladas.htm>
4. V. Angelelli, C. Fernandez Lima, A. Herrera, L. Aristarain. Descripción del mapa metalogénico de la República Argentina, 106-107. 1970.
5. J. Viñals. Cinética de las reacciones heterogéneas. In: A. Ballester, L. Verdeja, J. Sancho (Eds.), Metalurgia Extractiva, vol. 1. Ed. Síntesis, España. 169-198. 2000.
6. A. Giaveno, L. Lavalle, P. Chiacchiarini, E. Donati. Airlift reactors: characterization and applications in biohydrometallurgy. E. Donati and W. Sand (Eds.), Microbial Processing of Metal Sulfides. Springer. Dordrecht-Holanda. 169-191. 2007.

Reutilización de una corriente efluente del proceso de extracción para su empleo en el tratamiento de colas de minerales uraníferos

Recycling of waste water from solvent extraction process for the treatment of tailings from uranium ores

Daniela E. Camporotondi<sup>1\*</sup>  
Patricia Silva Paulo<sup>1</sup>  
Mauricio Chocrón<sup>2</sup>  
Maria Jimena Arias<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Departamento de Aplicaciones Agropecuarias, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Presbítero González y Aragón 15, Buenos Aires, Argentina

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

\*camporotondi@cae.cnea.gov.ar

## RESUMEN

**E**n el presente trabajo se evalúa la posibilidad de implementar una corriente efluente (fase acuosa) proveniente del proceso de extracción por solventes, para su utilización en la biolixiviación de colas de mineral conteniendo uranio y molibdeno residuales.

El mineral utilizado presenta 212,3mg/kg remanentes de  $U_3O_8$  y 85,8mg/kg de Mo luego de ser lixiviado por el método convencional, y fue empleado en una concentración de 10% P/V en medio de cultivo para los estudios de biolixiviación. Se ensayaron 4 condiciones a escala laboratorio: (1) Control no inoculado con medio de cultivo, (2) Medio de cultivo, (3) Agua acidificada, (4) corriente efluente, donde las últimas 3 fueron inoculadas con *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 11477 y *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM 11478, en una concentración inicial total de 107células/mL. La corriente efluente tiene un pH de 1,0 y su composición cuali-cuantitativa es la siguiente (mg/kg): U 270, Mo 449, Fe 51557, Al 5000, Ca  $\approx$  600, Na, Mn  $\approx$  500, Mg, Si  $\approx$  100, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, V, Cd, Ti  $<$  2,5. Los ensayos se llevaron a cabo durante 60 días en agitación a 100RPM a 30°C.

Las concentraciones de U y Mo se determinaron a distintos tiempos con un equipo ICP-OES. Asimismo, se determinó el pH, ORP y número de células viables cada 7 días.

Transcurrido el tiempo de estudio, se obtuvo una recuperación del 31,3% de U y 22,8% de Mo para la condición 4. De esta manera sería factible implementar el proceso biológico para el tratamiento de colas de mineral, reducir el consumo de agua durante el proceso total, debido a que no sería necesario utilizar agua destilada para la biolixiviación, aumentar la producción global y disminuir así mismo el costo de todo el proceso.

**Palabras Clave:** biohidrometalurgia, uranio, reciclado de efluentes.

## ABSTRACT

In this work, we studied the potential implementation of waste water resulting from the purification of uranium and molybdenum by solvent extraction process. Tailings from conventional leaching were used. This mineral from an argentine low-grade ore contains 212,3mg/kg of  $U_3O_8$  and 85,8mg/kg of molybdenum, after leaching. Particle size was reduced to less than 0,150mm by milling the dumps, and it was used at 10% pulp density for bioleaching studies.

Five conditions were tested: (A) control condition, (B) culture media, (C) acidified water and (D) waste water. Groups (B) to (D) were inoculated with *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM11477 and *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM11478, previously cultured till exponential phase was reached. Flasks were incubated at 30°C during 57 days, with a rotation rate of 100RPM.

U and Mo concentrations were measured weekly by ICP-OES technique. pH, ORP and number of viable bacteria were also determined for each point.

31,3% of uranium and 22,8% of molybdenum were recovered at the end of the experiment for condition (D). We report a new way for the biological treatment of tailings reducing the water consumption during the whole process and diminishing the costs of production.

**Keywords:** biohydrometallurgy, uranium, effluent recycling.

## 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.

La biolixiviación ha sido utilizada 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.

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. 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.

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 ( $UO_2^{2+}$ ) soluble en su estado de oxidación (VI), mediante una oxidación indirecta catalizada por bacterias.[3].

Por tal motivo se llevaron a cabo una serie de ensayos estudiando la factibilidad de la recuperación de uranio en las colas de mineral empleando diferentes soluciones biolixiviantes: medio de cultivo, agua acidificada, y lixiviado agotado.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

El mineral utilizado proviene de un yacimiento argentino y se caracteriza por ser de baja ley (200-300mg/kg). El mismo fue molido a un tamaño de partícula menor a 0,149mm. Durante el proceso de separación sólido-líquido, el mineral lixiviado fue lavado con una solución de ácido sulfúrico a pH=1, y su composición es: 10677mg/kg Fe, 212,3mg/kg  $U_3O_8$  y 85,8mg/kg Mo.

Durante los ensayos se realizaron determinaciones de pH, poten-

cial de oxidorreducción (ORP), recuentos bacterianos y concentración de uranio, molibdeno, hierro y hierro divalente. Las mediciones de pH se realizaron con un electrodo de membrana de vidrio modelo Thermo Scientific Orion 9106BNWP, calibrado a pH inferior a 3. Las determinaciones de ORP reducción se realizaron con un electrodo de platino, modelo Mettler Toledo PT4865-50-90-S7. La concentración de células viables se determinó mediante microscopía óptica de contraste de fases, modelo Leica DM1000, con cámara de Neubauer “improved”.

La cuantificación de hierro divalente se basa en la reacción que emplea o-fenantrolina, con obtención de un complejo coloreado anaranjado-rojizo que absorbe a 510nm de longitud de onda. Las absorbancias se determinaron utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, modelo Shimadzu UV-1603. Las concentraciones de U, Mo y Fe total a distintos tiempos se determinaron mediante un equipo ICP-OES Perkin Elmer Optima 5100 DV.

En los ensayos de biolixiviación se utilizó medio de cultivo “DSMZ 271 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (APH) medium” (2,0g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 0,1 g de KCl; 0,5 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 0,5g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,01 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 8,0g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , agua destilada c.s.p. 1000mL, pH=2), modificado con 1% de  $\text{S}^0$ . Los cultivos se prepararon en frascos erlenmeyer de 250mL, al 10% de densidad de pulpa, en agitación constante 100RPM a una temperatura de 30°C durante 57 días. Se emplearon inóculos de bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM11477 y *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM11478, donadas por el Dr. Edgardo Donati, en una concentración inicial de  $10^6$  células/mL.

La condición de ensayo A contenía medio de cultivo sin inóculo. La condición B contenía medio de cultivo e inóculo. La condición C, agua esterilizada a pH 2,31 con solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 40 % e inóculo de bacterias. La condición D se preparó con lixiviado convencional agotado e inóculo.

La solución de lixiviado agotado proviene de la fase acuosa obtenida de la extracción por solvente. Posee metales y trazas de fase

orgánica empleada en la extracción, constituida por solvente Alamine 336 0,1M y modificador de isononanol al 5 % v/v, en una matriz de kerosene ShellSol 2046 a pH=1, con concentraciones de referencia (valores en mg/kg): U 270, Mo 449, Fe 51557, Al 5000, Ca ≈600, Na-Mn ≈500, Mg-Si ≈100, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, V, Cd, Ti < 2,5, en orden decreciente, Pd < límite de detección.

Los microorganismos empleados en biolixiviación están afectados por condiciones ambientales y efectos de diseño operacional, cantidad, granulometría y composición del mineral, y estas condiciones que pueden causar efecto inhibitorio en su actividad.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El seguimiento de la concentración de bacterias en el tiempo se presenta en la figura 1. En la condición A (muestra control), sin inocular, el crecimiento observado está dado por los microorganismos indígenas del mineral. En las condiciones B y C, la concentración de bacterias inoculadas se incrementa en el tiempo de forma similar. Si bien es esperable que en B se tenga mayor velocidad de crecimiento de bacterias porque los microorganismos se encuentran en medio de cultivo con todos los nutrientes que propician su desarrollo, no se observaron diferencias significativas entre ambos, destacando que los microorganismos inoculados fueron capaces de desarrollarse en agua.

En el sistema D, la concentración de células disminuye a lo largo del tiempo, pudiendo deberse a la falta de nutrientes para seguir en fase exponencial o a la presencia de restos de la fase orgánica que actúan como inhibidores del metabolismo bacteriano. Los compuestos orgánicos pueden resultar tóxicos para los microorganismos, para la supervivencia de los mismos es probable que se requiera un periodo de adaptación cuyo tiempo supera el contemplado en el presente trabajo, justificado por el ligero incremento observado al día 57. Está demostrado que los microorganismos de biolixiviación se adaptan a la contaminación por compuestos orgánicos de flotación y extracción

por solvente en biorreactores [4].

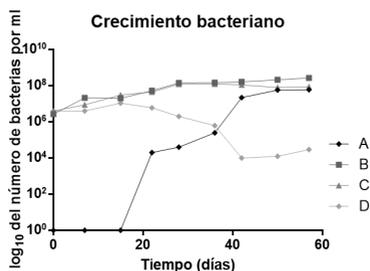


Figura 1. Gráfico decrecimiento microbiano en función del tiempo para todas las condiciones.

La evolución del pH de las muestras en función del tiempo se observa en la figura 2(a). En la condición de control A se observa que el pH disminuye en el tiempo, en correspondencia con el aumento de recuento de células (véase figura 1), posiblemente debido a la presencia de bacterias indígenas productoras de ácido.

En las muestras B y C, el pH decrece en el tiempo, lo cual podría atribuirse a la presencia de *A. thiooxidans* en los medios. En la condición D, el pH se mantiene constante por debajo de 1, por lo cual se debe tener en cuenta que la actividad de *A. thiooxidans* se encuentra normalmente inhibida en estas condiciones.

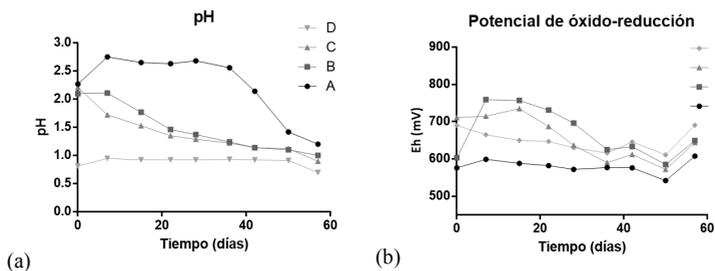


Figura 2. Gráfico de (a) pH y (b) ORP en función del tiempo para todas las condiciones.

El segundo factor importante en el sistema para lograr una elevada disolución de uranio, luego de la concentración de ácido, es mantener las condiciones de oxidación apropiadas. Un nivel satisfactorio para la oxidación del uranio tetravalente a hexavalente se obtiene en el sistema a potenciales de oxidorreducción (ORP) cercanos al rango de 400 a 500 mV (calomel).

El seguimiento del ORP de las condiciones se muestra en la figura 2(b). El comportamiento de las muestras B y C al principio estaría relacionado con la presencia de bacterias ferroxidantes (*A. ferrooxidans* inoculadas) en el sistema para oxidar los iones de ferroso a férrico. Los tiempos en los que los valores de ORP son elevados serían favorables para la disolución del uranio ya que se tendría elevada concentración de iones férrico en solución. Debido a que la evolución de ORP de las condiciones B, C y D se encuentra dentro del rango deseado para lixiviación, se espera que en estos sistemas se logre la extracción de uranio y molibdeno.

Las condiciones del medio A dan como resultado una evolución de ORP de valores más bajos. De acuerdo a datos bibliográficos, en este caso, el sistema no está en las condiciones óptimas en cuanto a rango de potencial de oxidorreducción para la lixiviación del uranio, lo cual es esperable debido a que no se tiene inóculo de bacterias ferroxidantes inicial que catalicen el proceso. En todos los casos a excepción del A, se obtienen valores de ORP cercano al rango óptimo para la oxidación del ferroso y del uranio tetravalente.

El seguimiento de las concentraciones de U y Mo en el tiempo se muestra en la figura 3 (a). En la condición A, debido a que en los primeros días no se observa crecimiento de microorganismos, se considera que el proceso predominante es la lixiviación química. Tanto el molibdeno como el hierro total (figuras 3(b) y (c)) disminuyen durante la etapa que atribuiríamos a la lixiviación química, lo cual podría deberse a reacciones de precipitación, o en el caso del hierro a la combinación con aniones como fosfatos o cloratos.

Para la condición B, podría considerarse que la biolixiviación ocurre desde el tiempo inicial debido probablemente a la inoculación de bacterias *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*. Las concentraciones de uranio y molibdeno se incrementan con el tiempo alcanzando un máximo cercano al día 15 (alrededor de 50% de extracción), al igual que la concentración máxima de hierro total. Luego la concentración de los metales disminuye probablemente por precipitación.

En la condición C, la concentración de uranio, molibdeno y hierro se incrementan con el tiempo, alcanzando porcentajes de extracción cercanos a 60 %. De los resultados de concentraciones de hierro, iones ferroso y férrico (figura 3(d)), se observa que el hierro trivalente aumenta a expensas de la oxidación del ion ferroso, lo cual podría atribuirse a la acción de bacterias ferrooxidantes inoculadas (*A. ferrooxidans*), con un comportamiento creciente que acompaña a la disolución de uranio.

En la condición D, la concentración de uranio y molibdeno se incrementa con el tiempo. De acuerdo a estos resultados, se debe tener en cuenta que si bien las condiciones del medio E no favorecen el crecimiento de las bacterias, igualmente se observa biolixiviación de uranio y molibdeno.

Las condiciones en las que se inoculan bacterias (B, C, y D), los porcentajes de uranio extraído presentan un comportamiento similar al hierro. Esto podría ser debido a que la velocidad de biolixiviación se basa en una reacción química superficial donde los iones  $Fe^{+3}$  adsorbidos en la superficie del mineral determinan la velocidad de la reacción. Además cabe destacar que en las condiciones donde hubo inóculo bacteriano, la extracción de molibdeno resultó exitosa, en comparación con la condición control, como ya se discutió anteriormente.

De acuerdo a los resultados, en las cuatro condiciones propuestas es posible llevar a cabo el proceso de biolixiviación. Los sistemas en los que se observa comportamiento similar B y C, presentan porcentajes similares de extracción de uranio y molibdeno.

Las mejores condiciones para la biolixiviación resultan C y D. En la muestra C, la disolución de uranio y molibdeno aumenta, manteniéndose la concentración de bacterias en el tiempo. Este comportamiento es similar al observado en la condición B donde los microorganismos obtienen sus nutrientes del medio de cultivo provisto. Por lo tanto, se produciría además la reducción de costos y la disminución de problemas en la extracción por solvente que ocurren en presencia de un medio de cultivo.

En el caso D se logran los mayores porcentajes de extracción tanto de uranio como de molibdeno (cerca del 80%), en presencia de lixiviado agotado puro, donde si bien ocurre disminución en el número de bacterias, lo mismo sucede de manera gradual y no pareciera afectar el rendimiento del proceso. Asimismo, es la condición donde los porcentajes de metales extraídos resultan más significativos respecto a la condición control.

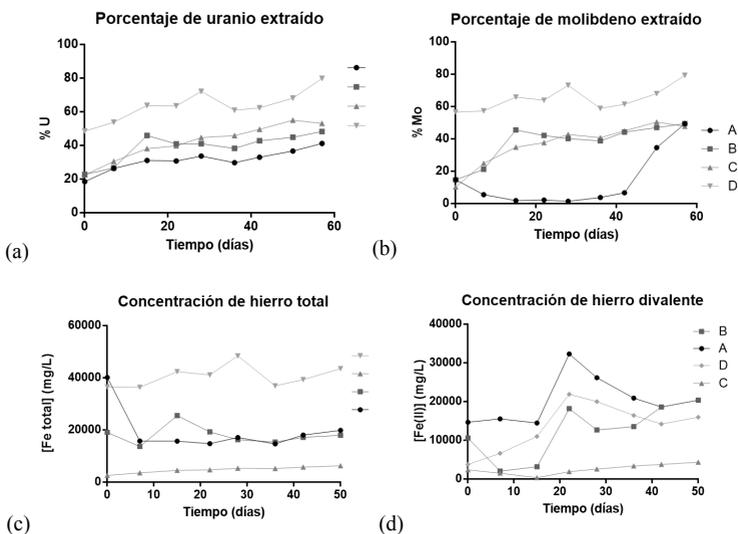


Figura 3. Porcentajes de extracción de uranio (a) y molibdeno (b) en función del tiempo para todas las condiciones. Valores calculados respecto al metal total disponible.

Concentraciones de hierro total (c) y divalente (d) para todas las condiciones.

## **CONCLUSIÓN**

De los ensayos efectuados se rescata que es posible llevar a cabo la biolixiviación en todos los sistemas propuestos, considerando como más adecuados los sistemas C y D. Para las condiciones del medio D, la biolixiviación contribuye al tratamiento de efluentes y residuos del proceso global, generando una alternativa ambientalmente amigable, además de permitir la recuperación de uranio y molibdeno residuales, que de otra forma constituirían valores perdidos.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Ing. Patricia Díaz, quien desarrolló el presente trabajo a finales de 2017 como parte de su trabajo final de la Carrera de Especialización en Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear, dictada por el Instituto Sábato.

## **REFERENCIAS**

1. D. Rawlings, D. Johnson. "Biomining". Springer. 2002.
2. Ballester. "Fundamentos y perspectivas de las tecnologías biomineras". Ediciones Universitarias del Valparaíso. 2005.
3. P. Abhilash. "Microbially assisted leaching of uranium - A review". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 34 (2), 81-113. 2013.
4. Gonzaga, L. et al., (2011), Biohydrometallurgical processes: A practical Approach, Centre for mineral technology - CETEM, Ministry of Science, technology and Innovation - MCTI, Río de Janeiro.

Aislamiento y caracterización de  
microorganismos halófilos de  
salmuera del Salar de Cauchari

Isolation and characterization of  
halophilic microorganisms from Salt  
lake Cauchari

Paula Castro  
Elizabeth Cáceres

---

Laboratorio de Biominería del Cipromin (Centro de Procesamiento de Minerales),  
Intemin – SEGEMAR, Secretaría de Minería, Ministerio de Energía y Minería, Av. Gral  
Paz 5445, Parque Tecnológico Miguelete, edificio 14 (B1650WAB) San Martín, Pcia  
de Buenos Aires, paula.castro@segemar.gov.ar

## RESUMEN

Los microorganismos halófilos son considerados microorganismos extremófilos, y como tales, son de especial interés debido a que poseen un gran potencial de aplicación biotecnológico. La característica de estos microorganismos es su capacidad de crecer en ambientes con concentraciones elevadas de sales, de hasta 30%p/v.

En el presente trabajo se utilizó una salmuera proveniente del Salar de Cauchari (provincia de Jujuy, Argentina) teniendo como primer objetivo aislar y caracterizar microorganismos halófilos, en particular aquellos que crecieran en ambientes con altas concentraciones de litio.

Se incubaron distintas alícuotas de salmuera en LB (NaCl, extracto de levadura, triptona) como medio de cultivo nutritivo en agitación, a 30°C durante 10 días. Se lograron aislar cuatro cepas denominadas B, C, N y M, que, si bien hasta el momento no fueron identificadas, fueron sometidas a diferentes estudios de caracterización: observación de forma, consistencia, elevación y pigmentación de las colonias; tinción con azul de metileno; tinción de Gram y observación al microscopio electrónico. Se observó que la cepa B está formada por cocos G-; la cepa C por cocobacilos G+; la cepa N por cocobacilos G- y la M por bacilos G+.

Por otro lado, se realizaron pruebas de crecimiento de las cuatro cepas, en las que se ensayó resistencia/tolerancia a diferentes concentraciones de litio. En este caso, se empleó como medio de cultivo un LB con la mitad de NaCl pero adicionado con concentraciones crecientes de LiCl. Hasta el momento, las cuatro cepas crecen hasta 4% LiCl, que es la concentración máxima ensayada.

**Palabras Clave:** biohidrometalurgia, bacterias halófilas, litio.

## ABSTRACT

Halophilic micro-organisms are considered extremophile, and that

is why they are of special interest in biotechnology. Their principal characteristic is that they are able to grow in environments with high concentrations of salts, up to 30%w/v.

In this work, we used a brine from the Cauchari Salt Mine (Jujuy-Argentina) having as primary objective the isolation and characterization of halophilic microorganisms, particularly those which tolerate high lithium concentrations.

Brine was inoculated in nutritive broth LB (NaCl, yeast extract, tryptone) in a rotary shaker at 30°C for 10 days. We isolated four strains named B, C, N and M; and examined each of them morphology by metilene blue and Gram staining, and by electronic microscopy. We observed that Strain B is formed by gram-negative coccus, strain C by gram-positive coccobacillus, strain N by gram-negative coccobacillus and M by gram-positive bacillus.

All strains were tested for tolerance/resistance in nutritive broth additionated with different concentrations of LiCl, finding positive results for all of them up to the maximum concentration tested of 4% LiCl.

**Keywords:** biohidrometalurgia, halophilic bacteria, lithium.

## INTRODUCCIÓN

Los microorganismos extremófilos son aquellos capaces de crecer en ambientes con condiciones completamente adversas para la vida, es así como se los ha encontrado en lugares como volcanes, lagunas hipersalinas, zonas con radiación solar extrema, etc. Según el ambiente en el que se desarrollan se clasifican en distintos grupos: termófilos, acidófilos, alcalófilos, halófilos, psicrofilos. Los microorganismos halófilos, habitan zonas donde la concentración de sales puede ser de hasta diez veces la del océano, como ocurre en el Mar Muerto [1].

La región de la Puna (Perú, Bolivia, Argentina y Chile) es un vasto altiplano de baja presión atmosférica, menor difusión de oxígeno en

el aire, escasas precipitaciones y clima gélido. Se trata de una zona en la que se encuentran gran variedad de salares, que contienen más del 80% de las salmueras ricas en litio del planeta [2].

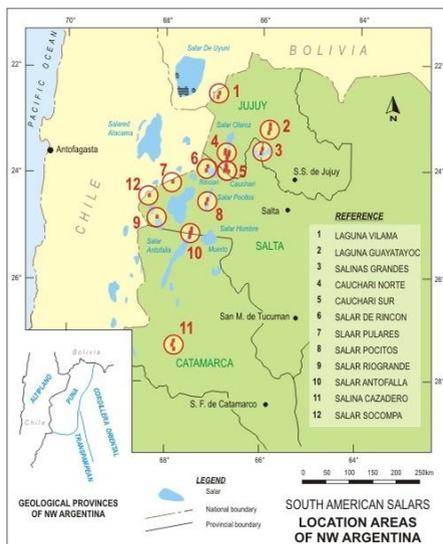


Figura 1. Distribución de salares en la puna argentina.

En particular, en la puna argentina, en la provincia de Jujuy, se encuentra el Salar de Cauchari, que es un depósito salino actual con salinas enriquecidas en litio; en un ambiente de clima árido, localmente relacionado con fuentes termales. [3].

El objetivo de este trabajo es la búsqueda de bacterias halófilas, y en particular, aquellas que sean capaces de crecer en ambientes con altas concentraciones de litio.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos se realizaron con salmuera natural proveniente de un pozo de 120m de profundidad del Salar de Cauchari (Figura 1), ubi-

cado a aprox 4000m.s.n.m. en la provincia de Jujuy- Argentina. La muestra fue mantenida a temperatura ambiente hasta su tratamiento en el laboratorio.

### **Análisis químico**

La determinación de litio, potasio, sodio, magnesio y boro se llevó a cabo siguiendo el método 3120 B del Standard Methods, 23<sup>rd</sup> Edition; la de cloruros se realizó por potenciometría de precipitación y titulación con nitrato de plata; los sulfatos se determinaron por Espectrofotometría empleando un equipo HACH y la alcalinidad se determinó siguiendo el método 2320 B del Standard Methods, 23<sup>rd</sup> Edition.

### **Aislamiento y conservación**

La salmuera se incubó en medio de cultivo nutritivo LB (1g NaCl, 1g peptona, 0,5g extracto de levadura en 100ml) a 30°C, en agitación, durante unos diez días. El crecimiento se determinó por turbidez en el medio líquido y se verificó con la aparición de colonias en las placas de agar.

Las cepas reconocidas como diferentes se sembraron por separado en el mismo medio nutritivo, sólido, con el objetivo de purificarlas y aislarlas. Una vez purificadas, las cepas obtenidas fueron conservadas en glicerol 40% a -80°C.

### **Caracterización de las cepas**

Las bacterias aisladas se clasificaron teniendo en cuenta su morfología. También se realizó tinción con azul de metileno y tinción de Gram [4], empleando un microscopio binocular LABMED XSZ 107 BN para ver los preparados.

Por último, se realizó observación por microscopía electrónica empleando un microscopio modelo Philips XL 30 ESEM.

### **Pruebas de crecimiento.**

Se analizó para cada una de las cepas aisladas el crecimiento en el medio nutritivo, pero suplementado con concentraciones crecientes de cloruro de litio. Se empleó medio LB levemente modificado (0,5g NaCl, 0,5g extracto de levadura, 1g peptona en 100ml) al que se le

adicionó de 0,5 a 4 % de LiCl. Cada bacteria se inoculó en medio líquido, se incubó a 30°C, en agitación; verificando su crecimiento por turbidez del medio y formación de colonias en placas de agar.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los resultados del análisis químico de la salmuera.

	Concentración (mg/l)
Boro	1374,5
Litio	741
Sodio	138200
Potasio	6487
Magnesio	1401,5
Cloruros	203428
Sulfatos	31770
Alcalinidad total (como CaCO <sub>3</sub> )	891,5
Bicarbonatos (como CaCO <sub>3</sub> )	890,5

Tabla 1. Análisis químico de la salmuera

La temperatura de la salmuera en la zona de muestreo era de 19,9°C y el pH=6,8. Es importante resaltar que, en particular, el magnesio y el potasio, son esenciales para el crecimiento bacteriano, ya que ayudan a regular la presión osmótica con el medio, lo cual les permite a las bacterias soportar las altas concentraciones de sal [5].

Se lograron aislar cuatro cepas que se identificaron según su pigmentación en N (naranja), B (blanco), M (marrón), C (beige); como se puede ver en la Figura 2. Todas ellas presentaron características morfológicas similares en cuanto a que todas eran de borde redondo, forma plana, consistencia mucosa y elevación convexa.

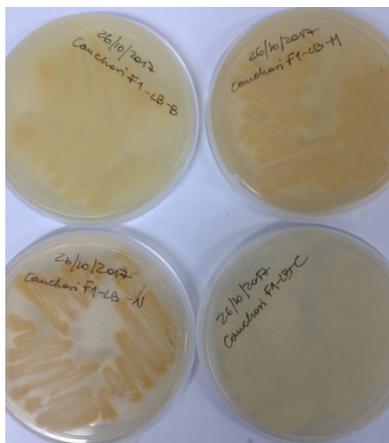


Figura 2. Bacterias aisladas en LB.

La observación al microscopio electrónico nos permitió identificar a la cepa M como bacilos o cocobacilos de un tamaño inferior a  $2\mu\text{m}$  (Figura 3, izquierda); y la cepa B formada por cocos (Figura 3, derecha). No nos fue posible la observación clara de las otras dos cepas en este microscopio; sin embargo, sí se pudo ver que la cepa N también tenía un tamaño menor a  $2\mu\text{m}$ .

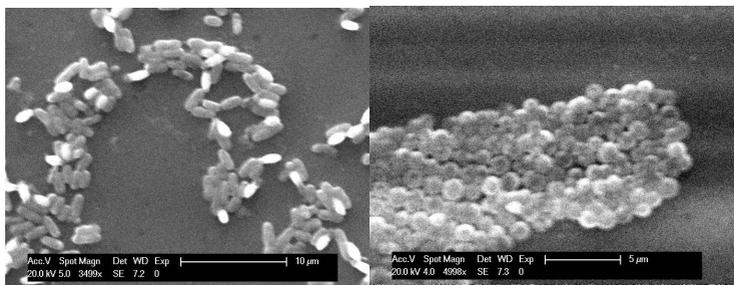


Figura 3. Observación al microscopio electrónico. A la derecha, cepa B; a la izquierda cepa M.

Se determinó que dos cepas son gram-positivas (C y M) y dos

cepas gram-negativas (N y B); como se puede ver en la Figura 4. Se corrobora que la cepa M son bacilos y la B cocos. Mientras que las cepas N y C estarían formadas por cocobacilos.

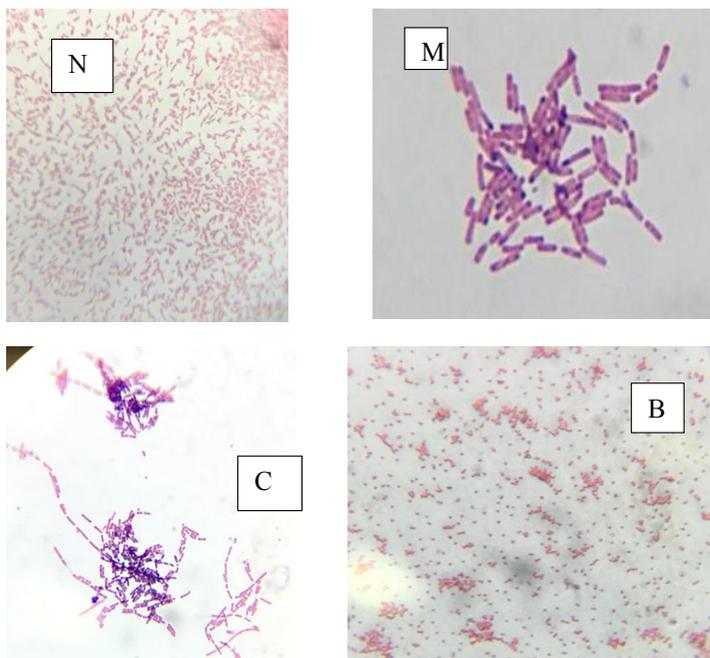


Figura 4. Tinción de Gram.

Las cuatro cepas por separado se hicieron crecer en medio nutritivo LB enriquecido en litio con concentraciones crecientes pudiendo verificar mediante placas de agar, que en todos los casos había crecimiento. Hasta el momento se evaluó la resistencia/tolerancia de las cuatro bacterias hasta una concentración de 4% de litio.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha cumplido con el objetivo principal del estudio, que era el aislamiento de bacterias halófilas de la salmuera del

Salar de Cauchari, del cual no se conocen estudios previos de su biodiversidad. Si bien estas bacterias aún no fueron identificadas, dada su adaptación al ambiente extremo, son de potencial interés biotecnológico. Por otro lado, también se adaptan a crecer en medios suplementados con litio, lo cual las hace aún más interesantes.

Se continuará trabajando para lograr la clasificación taxonómica de las bacterias aisladas, así como también se realizarán estudios sobre su metabolismo, y crecimiento en medios con mayores concentraciones de litio.

## REFERENCIAS

1. Aneela Roohi, Iftikhar Ahmed, Muhammad Iqbal and Muhammad Jamil. “preliminary isolation and characterization of halotolerant and halophilic bacteria from salt mines of Karak, Pakistan”. *Pak. J. Bot.*, Special Issue March 2012.
2. Mario A. Hernández, Isidoro B. Schalamuk y Nilda González. “La hidrogeología en la evaluación minera de salmueras de interés económico”. *Temas actuales de la hidrología subterránea*, 2013.
3. Martín Gozalvez, Víctor Bercheni y Eulogio Ramallo. “Carta Minero Metalogenética 2366-III, Provincias de Jujuy y Salta”, SEGEMAR, Buenos Aires, 2016.
4. Dra Diana L. Vullo; Dra Mónica Wachsmann; Dra Laura E. Alche. “Microbiología en práctica: Manual de técnicas de laboratorio para la enseñanza de microbiología básica aplicada”. Editorial Atlante, Buenos Aires. 2000.
5. Vivian Marcela Garzón Rublano. “Aislamiento e identificación de bacterias halófilas con potencial bioactivo aisladas de las Salinas de Zipaquirá, Colombia”. Tesis, Universidad de La Sabana, Colombia, 2015.

# Biorremediación de efluentes provenientes de la industria minera del uranio

Venturini M.<sup>1</sup>  
Espantoso M.<sup>1</sup>  
Pizarro R.<sup>1</sup>  
Curutchet G.<sup>2</sup>  
Silva Paulo P.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Ptero González y Aragón N° 15,  
B1802AYA, Argentina.

<sup>2</sup>Instito de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San  
Martin, calle 25 de Mayo y Francia CP1650, Argentina.

Contacto. [venturini@cae.cnea.gov.ar](mailto:venturini@cae.cnea.gov.ar)

## RESUMEN

El proceso de obtención de concentrado de uranio se inicia con una filtración, extracción del mineral convirtiéndolo en una solución de nitrato de uranilo, que luego se hace reaccionar con amoníaco, dióxido de carbono y agua obteniéndose un precipitado de diuranato de amonio (ADU). El efluente obtenido es una solución con grandes cantidades de amonio  $7\text{g N-NH}_4^+$ , nitratos  $4\text{g/l N-NO}_3^-$ , metanol y  $\text{UO}_2^{2+}$   $300\text{ ppm de U}$  (Dioxitek S.A). Estos, deben ser tratados y eliminados del efluente de acuerdo con la legislación y normativa vigente y un acuerdo entre la empresa y la provincia de Formosa.

Los tratamientos efectuados actuales, son procesos fisicoquímicos, de destilación-condensación-coagulación-floculación (Condorchem) (1-«Tratamiento de aguas residuales y emisiones atmosféricas» 2016), este tipo de tratamiento requiere un alto consumo energético, y su costo de instalación y operación es alto. En este trabajo se realizó un tratamiento con efluente real bajo las tecnologías biológicas de la nitrificación y desnitrificación para remover sustancias nitrogenadas con las cuales se obtuvo agua con calidad para la recirculación.

**Palabras Clave:** Biorremediación, minería del uranio, recuperación de agua.

## ABSTRACT

The process of obtaining uranium concentrate begins with a filtration, extracting the mineral, converting it into a solution of uranyl nitrate, which is then reacted with ammonia, carbon dioxide and water to obtain a precipitate of ammonium diuranate (ADU). The effluent obtained is a solution with large amounts of ammonium  $7\text{g N-NH}_4^+$ , nitrates  $4\text{g / l N-NO}_3^-$ , methanol and  $\text{UO}_2^{2+}$  with about  $300\text{ppm}$  (Dioxitek S.A). These must be treated and disposed of in the effluent in accordance with current legislation and regulations and an agreement between the company and the province.

The current treatments are physical-chemical processes, distillation-condensation-coagulation-flocculation (Condorchem) (1-«Wastewater treatment and atmospheric emissions» 2016), this type of treatment requires a high energy consumption, and its installation costs and operation are high. In this work, a real effluent treatment

was carried out under the biological technologies of nitrification and denitrification to remove nitrogenous substances to get quality water for recirculation.

**Keywords:** Bioremediation, uranium mining, water recycling.

## INTRODUCCIÓN

El ciclo biogeoquímico de nitrógeno es una de los más importantes del planeta, y ha sido alterado en los últimos siglos por la actividad industrial y el desarrollo antropogénico (2). Las aguas residuales con alto contenido de nitrógeno son producidas por varios tipos de industrias, entre ellas la nuclear (Dioxitek S.A). La problemática en torno a las descargas de efluentes con alta carga de nitrógeno implica efectos ambientales tales como la eutrofización de lagos y ríos, la contaminación de napas freáticas, entre otros. La empresa Dioxitek S.A. tiene como proyecto, la instalación de una nueva planta de uranio en la provincia de Formosa (3), para lo cual requiere por un acuerdo previo, una descarga líquida cero, por lo que la recuperación del agua sería uno de los desafíos más importantes. Para ello, las sustancias nitrogenadas, el metanol y el uranio deben ser removidos de manera de obtener un agua de calidad industrial, y así recircularla como agua de proceso.

Diferentes métodos han sido reportados para el tratamiento de estos contaminantes (4)(5), los más utilizados han sido los fisicoquímicos, y los biológicos. Sin embargo, estos últimos, dadas las dificultades y desconfianza que existe en las tecnológicas biológicas, no han sido implementados a escala industrial en la industria nuclear.

La industria nuclear además de generar residuos con alto contenido de nitrógeno, requiere la remoción de uranio residual bajo un tratamiento que permite retener la totalidad del compuesto. Actualmente tiene como opción un procesamiento fisicoquímico ofrecido por la empresa Condorchem de descarga líquida cero (ZLD), este proceso requiere de grandes gastos energéticos y costos de instalación. Dentro del proceso se requieren de una bomba de potencia de vacío, equipos de condensación y destilación, los cuales deben construirse de materiales costosos.

Por su parte, los procesos biológicos no requieren de grandes costos energéticos para su operación ya que la catalización es ejercida por

microorganismos, a temperatura y presión atmosférica (6). Su construcción no requiere de materiales costosos, y como gasto operativos se destacan la potencia de bombeo y aireación. Este tipo de tecnología además de remover el nitrógeno y metanol, podría biosorber el uranio y así tener un agua apta para recirculación y por ende, una descarga líquida cero.

Los resultados mostraron una eliminación total de las sustancias nitrogenadas, una reducción significativa del metanol, biosorción de uranio y como producto se obtuvo un agua con calidad industrial, que podría ser totalmente recuperada.

### Parte experimental

A partir de muestras de efluentes real de la empresa se procedió a aplicar un modelado obtenido previamente (7-Venturini 2018) en ensayos semicontinuos, el modelo contiene datos de las cinéticas bacterianas tales como: la tasa de crecimientos ( $\mu$ ), el consumo de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y estudios de inhibición en una escala de trabajo de 5 lts. El monitoreo del proceso a lo largo de las 2 fases se controló mediante ORP, pH y  $\text{pO}_2$ . Este último dato fue obtenido mediante la linealización descripta por Ciudad (8-Ciudad 2006)

En la nitrificación se estudió de consumo de  $\text{O}_2$ . Se estableció el control del proceso mediante un método dinámico de manera de evaluar el proceso en continuo (3-Ciudad 2006) y con ello monitorear en línea junto consumo de carbonatos (1M). Se mantuvo el pH en torno a un valor de 7,2. La ecuación linealizada se muestra en la ecuación 1) y el consumo de carbonatos por medio de la ecuación NAT. La cinética obtenida utilizada para el seguimiento y posterior escalado se muestra en la ecuación 1)

$$\mu = \left\{ (279 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot \text{dia}) \cdot [0,83 * (7,2 - \text{pH})] * \left[ \frac{\text{OD}}{(\text{K}_{\text{SOD}} + \text{OD})} \right] \cdot \left( \left[ \frac{\text{S}(\text{N}-\text{NH}_4^+)}{(\text{K}_{\text{S}} + \text{N}-\text{NH}_4^+)(1 + \frac{\text{HNO}_2}{1,25})} \right] \right) \cdot Y_{\frac{\text{O}_2}{\text{S}}} \right\} (1)$$

La desnitrificación se monitoreo por ORP y pH de acuerdo la bibliografía. La cinética de crecimiento se estudió de acuerdo al modelo de tasa de dosis y se modelo en base al ORP y pH, la ecuación 2) describe el proceso de desnitrificación implementado.

$$\mu = u_{\text{max}} \cdot \left[ \frac{C_{\text{mol}}}{C_{\text{mol}} + K_{\text{mol}}} \right] \cdot [(7 - \text{pH})] \cdot [(0,8) \cdot (-1,13) \cdot \left( \frac{0,059}{5} \right) \cdot \text{Log}_{10} \left[ \frac{(\text{NO}_3^-)^{1/5}}{(\text{OH}^-) \cdot (C_{\text{mol}})^5} \right]] (2)$$

Los estudios se realizaron en 2 fases según se describe en la tabla

Tabla 1: Parámetros de operación de los reactores Aeróbico y Anaeróbico

Componente	Máximo	Mínimo	Componente	Máximo	Mínimo
Amonio	900	500	Amonio	900	600
	mg/l			mg/l	
Nitrito	200	-	Nitrito	300	10
DQO	0% v/v	-	DQO	1% v/v	-
pH	7,4	7	pH	7,4	7
Temperatura	36	18	Temperatura	36	18
Uranio	-	-	Uranio	600	300

Las sustancias nitrogenadas y la DQO se determinaron por espectrofotometría según Métodos Normalizados de Aguas Residuales (4).

El reactor aeróbico utilizado es Sartorius®, provisto con sensores de oxígeno, pH y bombas peristálticas para controlar el proceso.

Secuencialmente y a continuación de la nitrificación, se realizó la desnitrificación para la eliminación de  $\text{NO}_3^-$ . El seguimiento de este ión se realizó por determinaciones espectrofotométricas. Se monitoreó ORP y pH, ambos en forma on-line y el pH fue regulado manualmente con el agregado de HCl 1M a largo del ensayo. En esta etapa se le adicionó al reactor un buffer con fosfato de sodio 0,1 molar para mantener un pH de valor 7,4. Este aporte extra no influyó en el valor final del ORP.

La desnitrificación se realizó un reactor de 1 litro, 4 veces menor al de nitrificación ya que se consideró que la velocidad cinética de este proceso es 4 veces más alta que en la nitrificación. y la medición de pH y ORP se realizó a través de sensores Mettler Toledo.

Al final del ensayo se tomó una muestra de 1 litro de la salida del reactor de desnitrificación y se agregó hipoclorito de sodio comercial (lavandina) con el fin de desinfectar y luego se agregó una punta de espátula de  $\text{FeCl}_3$  a fin de decantar la materia orgánica soluble.

## Resultados y Discusión

### Proceso Fase 1.

En la primera etapa se trabajó con condiciones controladas de carga de  $\text{N-NH}_4^+$ , utilizando un medio sintético. Se operó con parámetros óptimos previamente determinados de crecimiento tales como: ORP > 100mv (SHE); pH entre 7.2 y 7.8; Temperatura de 25°C, Concentración de  $\text{O}_2$  > 0,2 mg/l).

Se observa que bajo este tipo de carga de trabajo, la nitrificación tuvo un pico de N-NO<sub>2</sub>- en la hora 100, hora en la que se observa que el NO<sub>3</sub>- (N- NO<sub>3</sub>-) llega a un máximo. En ese momento no se observó inhibición por ácido nítrico

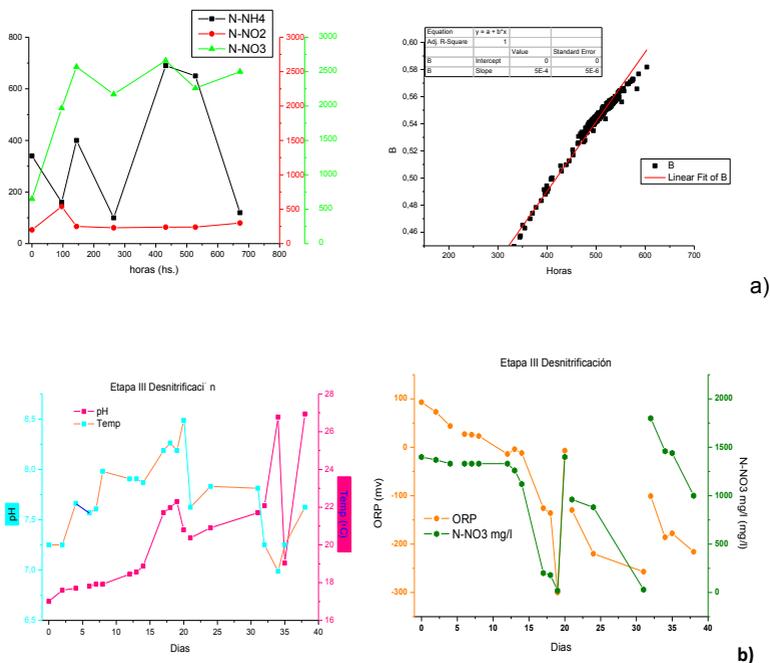


Figura 1. Fase I: Aclimatación de los cultivos aeróbicos y anaeróbicos para la biorremediación de efluentes de la industria nuclear. A) nitrificación b) desnitrificación

### Proceso Fase II:

El proceso fue sólido en términos de la transformación del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, excepto en un ciclo en donde se acumuló nitrito. En el resto del procedimiento no se aprecia acumulación de nitritos (figura 2). Debido a que el proceso es de semicontinuo, de carga y descarga, el nitrato se acumula en el sistema pero no influye en la cinética.

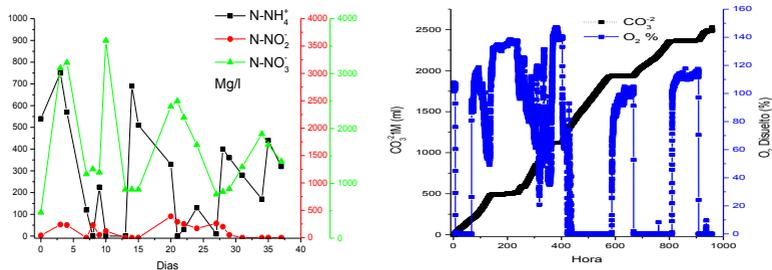


Figura 2. Fase 2: Nitrificación a) evolución de la transformación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> b) seguimiento por pO<sub>2</sub> y consumo de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Referente a la desnitrificación, el ORP mostró ser una forma del seguimiento de la variación de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En la primera etapa hasta la hora 300, no se observan cambios, pero después de este primer ciclo las bajas son aceleradas.

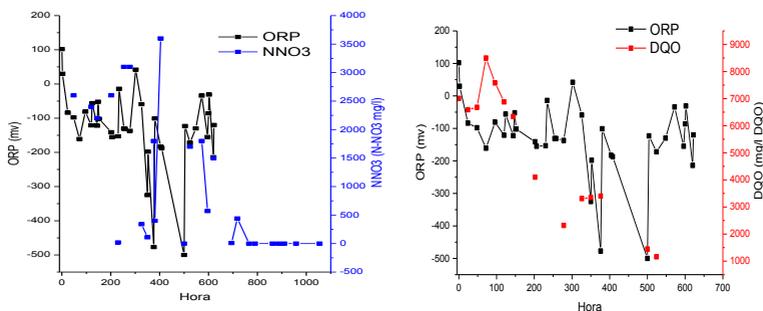


Figura 3. Fase 2: Desnitrificación, relación de seguimiento por ORP de la DQO y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

En la figura 3, se constata que la correlación entre ORP y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es muy similar lo que nos permite tener un seguimiento *on-line* del proceso. Se observa en la misma como la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se mantiene a valores de 1400 mg/l N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y un ORP en valores positivos, hasta que se produce un quiebre en el día 12, en los ambos valores descienden a valores negativos.

En la etapa de desinfección y decantación se esperaba una baja

de la DQO dado que el remanente de la materia orgánica soluble, se transforma en materia decantable, produciendo la recuperación de un agua con los valores óptimos para su utilización industrial. Los resultados se muestran en la figura 4. La remoción de DQO fue aceptable, dejando un remanente de DQO menor a  $100\text{mg O}_2/\text{l}$



Figura 4. Recuperación final de agua para reutilización del proceso.

## Conclusión

La aplicación de la nitrificación-desnitrificación, mostró tener buena performance con respecto a la adaptación a los efluentes de la industria nuclear a largo del tiempo en escala de 4 litros/ 1 litro con rendimientos que muestran su posible implementación a escala piloto.

El monitoreo a través del consumo de oxígeno y la adición de carbonato para el mantenimiento del pH, mostró ser una herramienta útil para el seguimiento *on-line* de la nitrificación. En términos de eficiencia se obtuvo más del 98% de conversión por catálisis bacteriana de amonio a nitrato. La tasa máxima de remoción obtenida fue de  $300\text{mg}/\text{l.día}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ .

Referente a la desnitrificación el ORP mostró ser una buena herramienta para el monitoreo *on-line* de la disminución de nitratos.

En término de costos, la remoción de amonio mostró un gran avance en términos de consumo energético con respecto a la tecnología implementada por Condorcherm, y a su vez se obtendría subproductos de interés comercial.

La integración de los procesos, logro remover todos los contaminantes del efluente: nitrógeno y DQO También se logró obtener un

agua en condiciones razonables para un tratamiento fisicoquímico de ablandamiento para su reutilización industrial. El residuo sólido al cabo de 40 días solo dejó un volumen de 250ml en peso húmedo.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1- «Tratamiento de aguas residuales y emisiones atmosféricas». s. f. Accedido 20 de junio de 2016. <http://condorchem.com/es/>.
- 2-<http://web.ecologia.unam.mx/oikos3.0/index.php/todos-los-numeros/numeros-antiores/185-nitrogeno-y-actividades-humanas>
- 3-<http://www.dioxitek.com.ar/cs/270/16458/nueva-planta-uo2>
- 4- Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. De Santos Diaz, 2002. ISBN-13: 978-8479780319
- 5- Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries. VTT Technical Ltd. ISBN:978-951-38-8319 (URL:<http://www.vttresearch.com/impact/publications>)
- 6- Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. Andrea G. Capodaglio, Petr Hlavínek, Massimo Raboni. Rev. Agua vol.10 no.3 Ambient. Taubaté July/Sept. 2015. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1618>
- 7- Advances in wastewater nitrogen removal by biological processes: state of the art review. Andrea G. Capodaglio, Petr Hlavínek, Massimo Raboni. doi:10.4136/ambi-agua.1772 Received: 06 Oct. 2015; Accepted: 28 Mar. 2016.
- 8- VENTURINI, M; SILVA PAULO, P.; CURUTCHET, G.; PIZARRO, R.  
Nitrification of industrial nuclear effluent using whole bacterial cell immobilization  
Environmental Biotechnology and Engineering Advances 2016. Año: 2018; p. 716 - 726
- 8-Gustavo Ciudad. «NITRIFICACION VIA NITRITOEN REACTORES DE DISCOS ROTATORIOS BAJO DOS MODALIDADES DE OPERACIÓN: CONTINUAY SECUENCIADA». TESIS DOCTORAL 2007. U. DE LA FRONTERA, CHILE. [http://www.doctoradorrn.ufro.cl/index.php?option=com\\_docman&task=doc\\_download&gid=8](http://www.doctoradorrn.ufro.cl/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=8)

# Caracterización y procesamiento de minerales

Estudio comparativo de diferentes pretratamientos para la determinación de molibdeno en concentrados de molibdenita.

Comparative study of different pre-treatment techniques to determine molybdenum from molybdenite concentrate

Villafañe G<sup>2</sup>  
Bazán V<sup>1</sup>  
Lara R<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

<sup>2</sup>CONICET-BECARIO - UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

[gastonvillafane3@gmail.com](mailto:gastonvillafane3@gmail.com)

## RESUMEN

Es vasta la bibliografía que estudia pre-tratamientos para la determinación de trazas de molibdeno en muestras geológicas, no es el caso para muestras tomadas a partir de concentrados de molibdeno. Por otro lado, las técnicas utilizadas para la cuantificación de molibdeno en altas concentraciones suelen ser colorimétricas. Teniendo en cuenta estas consideraciones en el presente trabajo se estudiaron diferentes sistemas para pre-tratar las muestras de molibdenita, 3 sistemas para digestión ácida:  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$ ;  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ; 3 sistemas para digestión asistida por microondas:  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ ;  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  y 1 sistema para disgregación:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}_2$ . La identificación de las variables dependientes e independientes se realizó mediante una selección de variables aplicando un diseño Placket Burman, la optimización de las variables seleccionadas para cada caso se llevó a cabo mediante metodología de superficie de respuesta aplicando un diseño Box-Behnken ambos diseños provistos en el paquete de datos del software Design-Expert 7. La respuesta evaluada para todos los caso fue la recuperación de molibdeno cuantificada mediante espectroscopia de plasma ICP-OES. Los resultados obtenidos demuestran bajas recuperaciones del orden de 77% para sistemas clásicos como el agua regia, lo que se repite en los sistemas para digestión ácida evaluados; altas recuperaciones del 98% para digestión ácida asistida por microondas. Las variables optimizadas fueron el sistema  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$  en la relación 5:1:1, el tiempo de exposición a las microondas 1h y la relación líquido-sólido 10:1. La precisión para todos los casos fue evaluada mediante la utilización de estándares de referencia.

**Palabras Clave:** molibdenita, pre-tratamientos, cuantificación.

## ABSTRACT

There are a large number of authors who studied the determination of traces of molybdenum in geological samples; this is not the case with samples of molybdenum concentrates. On the other hand, the low accuracy of the quantification method applied such as colorimetric technique, conforms a problem to proper chemical characterization of the molybdenum concentrate.

Under this consideration, the technology of different pre-treatment to molybdenum extraction from molybdenite concentrate, that its, acid digestion systems:  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$ ;  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ; microwave assisted digestion systems:  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ ;  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  and disaggregation system:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}_2$ , are investigated. Recovery of molybdenum obtained from different pre-treatment was evaluated by using ICP-OES.

The results show low recoveries, near 77%, for classic system like aqua regia, and great recoveries, 98 %, for microwave-assisted system. The optimized variables were  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ ; 5:1:1, total time 1h and solid-liquid ratio was 1:10. The accuracy was evaluated with reference standard all cases.

**Keywords:** heavy metals, water, quantification.

## INTRODUCCIÓN

En la Argentina, en la década del noventa, el perfil minero cambió por completo debido al auge de la minería metalífera a gran escala. En 2014, el 50 % del valor de la producción minera (medida a precios de 1992) fue aportado por los metales. Entre ellos, sólo cuatro minerales concentran el 46 % del valor de la minería nacional: oro, cobre, plata y molibdeno [1]. En paralelo a los lineamientos trazados por un mundo en rápido crecimiento y transformación, Argentina está en condiciones de proveer las soluciones demandadas por miles de millones de personas: alimentos y minerales. Y, a pesar de no tener la

trayectoria de países vecinos, la minería Argentina ha servido como factor de desarrollo de economías regionales, las cuales han visto apuntalado su crecimiento a partir de esta actividad industrial [2]. En Argentina la producción de molibdeno es del 4 % presentándose en la forma comercial como concentrados de molibdenita [3].

Este auge en el crecimiento conlleva a que los laboratorios que realizan la caracterización química de los concentrados sean aptos para tratar, diariamente, altos volúmenes de muestras asegurando resultados precisos en el menor tiempo posible.

La molibdenita, concentrado de molibdeno obtenido como subproducto del procesamiento de minerales de Cu [4], es una matriz mineral compleja la cual antes de proceder a una cuantificación analítica necesita un pre-tratamiento, es decir, una adecuación de la muestra para ser cuantificado luego el analito de interés como por ejemplo el molibdeno.

Es vasta la bibliografía [5,6,7] que utiliza la molibdenita como objeto de estudio en los cuales o no se explica el pre-tratamiento llevado a cabo, necesario antes de leer el contenido de Mo en un determinado equipamiento, o los reactivos utilizados para la extracción no son óptimos para el tratamiento diario de muestra ya sea por su costo o toxicidad. También, las técnicas más difundidas para la determinación de molibdeno en altas concentraciones, concentrados de molibdeno, son las colorimétricas, estas técnicas carecen de una adecuada precisión debido a los interferentes presentes en esta complicada matriz mineral.

Existen métodos oficiales para el análisis de molibdeno en suelos y sedimentos los cuales utilizan diferentes mezclas de ácidos y calor emitido por microondas: ASTM D5258-92[8], US EPA Method 3050B [9], US EPA Method 3051 [10], sin embargo las extracciones no son totales ya que el método US EPA 3051, por ejemplo, utiliza solo ácido nítrico para la extracción lo que no provee una digestión total para todas las muestras [4].

Por lo antes mencionado el objetivo de este trabajo es proporcio-

nar información de sistemas de pre-tratamiento de molibdenita para luego determinar cuantitativamente molibdeno mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica ICP-OES.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos

El concentrado de molibdenita utilizado en este estudio experimental fue provisto por la minera Alumbreira cuya explotación minera a cielo abierto (Bajo de la Alumbreira) se encuentra ubicada en la provincia de Catamarca. La composición química del concentrado Tabla 1, indica que el  $\text{MoS}_2$  es el componente mayoritario con un contenido del 47.33%.

Los demás reactivos ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ácido fluorhídrico (HF), ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y peróxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), utilizados en este trabajo, fueron de grado analítico.

Tabla 1. Composición química del concentrado de molibdenita (% en masa  $\pm$  DER%). El Mo, K, Na, Cu, W y Si fueron determinados mediante la técnica ICP-OES. El S fue determinado mediante la técnica LECO SC832.

Mo	K	Na	Cu	W	Si	S	Otros
47,33 $\pm 0,75$	0,31 $\pm 0,001$	0,11 $\pm 0,051$	0,24 $\pm 0,088$	0,01 $\pm 0,039$	2,06 $\pm 0,004$	27,33 $\pm 1,23$	22,39

### Procedimiento

Para los estudios que incluían una mezcla de tres componentes, sistema de digestión ácida  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$  y sistema de digestión por microondas  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ , se evaluó primero la incidencia de la proporción de cada componente, no la cantidad, en la respuesta (recuperación de molibdeno) mediante la aplicación de un diseño para mezclas denominado Simplex lattice. Una vez establecida la propor-

ción de cada constituyente en la mezcla se realizó una búsqueda de las variables influyentes en la recuperación de molibdeno mediante la aplicación, a cada sistema de digestión ácida y por microondas, de un diseño experimental Plackett-Burman. Finalmente, una vez seleccionadas las variables influyentes se procedió a la optimización de las variables seleccionadas como influyentes mediante la aplicación de un diseño Box-Behnken. Todos los diseños experimentales son provistos en el paquete de datos Design Expert 7.0.0®. En las figuras 1 y 2 se resume el procedimiento llevado a cabo.

La cuantificación de molibdeno se realizó en un equipo ICP-OES Perkin Elmer Optima 7300 DV equipado con el software WinLab 32 ICP-Continuos. Los estándares de referencia para las calibraciones fueron todos con trazabilidad al NIST.

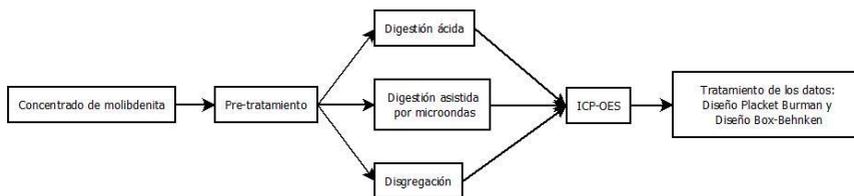


Figura 1. Procedimiento general

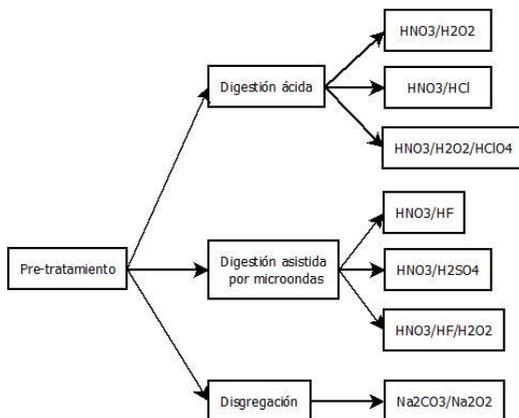


Figura 2. Sistemas de Pre-tratamiento estudiados.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Aplicación del diseño para mezclas Simplex Lattice

El diseño Simplex Lattice para la determinación de la proporción adecuada del sistema de digestión asistida por microondas  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  y sistema de digestión ácida  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$ , dio como resultado lo que se observa en las Figuras 3. a) y b):

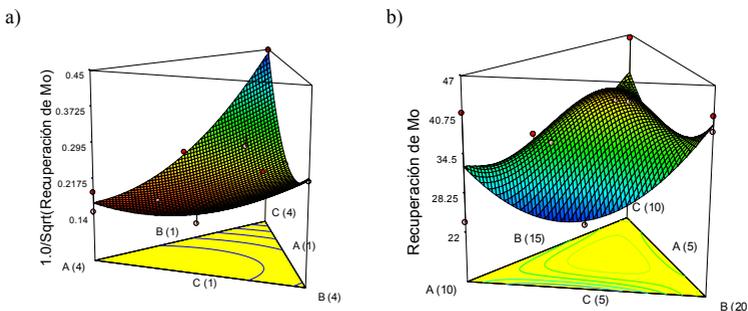


Figura 3. a) Design-Expert Software. Transformed Scale  $1.0/\sqrt{\text{Recovery of Mo}}$ . Codificación de variables  $X1=A:\text{HNO}_3$ ;  $X2=B:\text{HF}$ ;  $X3=C:\text{H}_2\text{O}_2$ . b) Design-Expert Software. Recuperación de Mo. Codificación de variables  $X1=A:\text{HNO}_3$ ;  $X2=B:\text{HClO}_4$ ;  $X3=C:\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Aplicación del diseño Plackett Burman

En los sistemas para digestión ácida, Sistema 1:  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ; Sistema 2:  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  las variables estudiadas mediante la aplicación del diseño fueron: volumen de mezcla, temperatura de reacción y tiempo de contacto de la mezcla con el sólido fueron todas significativas para las dos mezclas probadas con porcentajes de incidencia que varían entre 17-45%. En todos los casos se recuperó el sólido en  $\text{HNO}_3$  al 5% para su posterior lectura y cuantificación. En el caso de los sistemas de digestión asistida por microondas el volumen del vaso digestor fue un condicionante por lo que se fijó la masa de molibdenita en 0.5 g y el volumen total de la mezcla extractora no podía superar los 8 mL. Las variables ensayadas para Sistema 3 (Tabla N°2):  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ , Sistema 4:  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  y Sistema 5:  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  fueron las siguientes:

Tabla 2. Variables estudiadas para el Sistema 3.

Variable	Nivel bajo	Nivel alto	% incidencia en la respuesta
Potencia	300 W	600W	39,57
Tiempo de calentamiento	30 s	60 s	34,57
Ciclos de calentamiento	2	4	21,17
Volumen de mezcla extractora	3 mL	8mL	4,69

En las mezclas en las que se utilizó HF luego se le adicionó ácido bórico para eliminar los remanentes de ácido fluorhídrico de las muestras. En todos los casos se llevó a volumen final de 100 mL con agua destilada para su posterior lectura.

En las siguientes figuras (Figura 4. a y b) se pueden observar las gráficas de contorno para dos sistemas tratados mediante la digestión asistida por microondas.

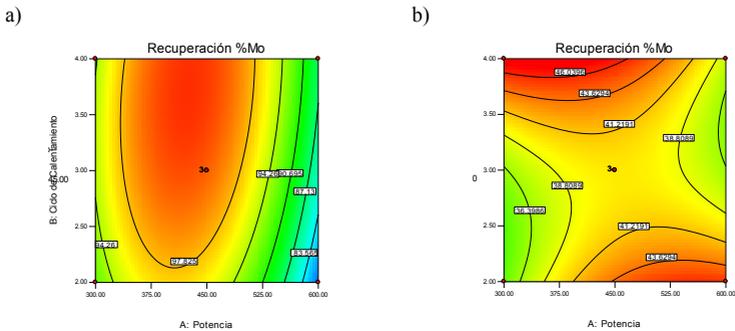


Figura 4. a) Gráfico de contornos sistema  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición. b) Gráfico de contornos sistema  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición.

### Aplicación del diseño Box-Behnken

El diseño Box-Behnken fue implementado para optimizar la recuperación de molibdeno frente a los diferentes sistemas de pre-tratamiento utilizados. Debido a los resultados obtenidos en el diseño Plackett-Burman, las variables analizadas fueron las mismas. La apli-

cación del diseño arrojó una cantidad de 15 ensayos para los sistemas de digestión asistida por microondas, 13 ensayos para los sistemas de digestión ácida y 9 ensayos para el sistema de disgregación. Algunos resultados se muestran en las figuras 5. a); b) y c).

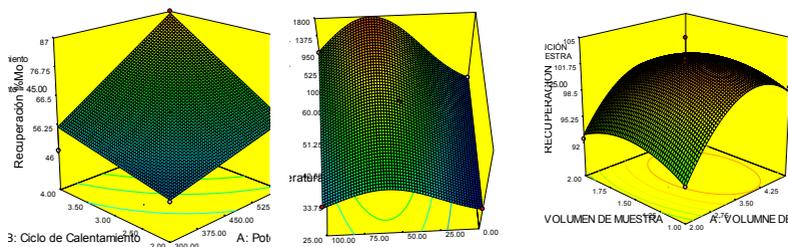


Figura 5. a) Design-Expert Software. Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición. b) Design-Expert Software. Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición. c) Design-Expert Software. Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición.

La máxima eficiencia obtenida en la recuperación del molibdeno fue con el sistema para digestión asistida por microondas  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  el cual presentó los estadísticos resúmenes presentados en la Tabla 3.

<b>Std. Dev.</b>	0,02724537
<b>Mean</b>	0,24858992
<b>C.V. %</b>	10,9599659
<b>PRESS</b>	0,01786484

<b>R-Squared</b>	0,9545489
<b>Adj R-Squared</b>	0,92208383
<b>Pred R-Squared</b>	0,84373556
<b>Adeq Precision</b>	14,952036

Las recuperaciones obtenidas para este sistema fueron del 98 % versus recuperaciones entre el 30 y 75 % para los demás sistemas. La relación sólido-líquido óptima fue 1:10 y el tiempo total del ensayo óptimo fue de 1 h. Del análisis de las tablas ANOVA, resultantes del modelado de cada una de las mezclas ternarias, mediante la aplicación de un diseño simplex lattice, se observó que el diseño para la digestión asistida por microondas  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  es significativo con un valor de F de 29.4, lo que significa que solo existe un 0.01% de probabilidad

que la variación pueda deberse al ruido. Valores de F inferiores a 0.05 indican que los términos son significativos. En este caso los términos AC y BC (A:  $\text{HNO}_3$ ; B: HF; C:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) son significativos. En el caso de la digestión asistida por microondas el valor de F del modelo indica que el diseño es no significativo ya que existe un 38.19% de probabilidad de que las señales medidas se deban al ruido. Los valores R-cuadrado y R-ajustado tampoco fueron adecuados por los que no se pudo determinar la mejor proporción para esta mezcla. Debido a estos resultados se decidió no trabajar con la mezcla  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$ .

Los estadísticos considerados para el análisis fueron: el coeficiente de determinación,  $R^2$ , el análisis de varianza (ANOVA), el diagrama de Pareto, diagramas de superficie de respuesta y diagramas de probabilidad normal de residuos. Acorde con los objetivos planteados y apoyados en el diseño Plackett Burman se determinó que los factores de mayor influencia en el proceso de recuperación de molibdeno fueron el ciclo de calentamiento y la potencia en el caso del pre-tratamiento asistido por microondas la temperatura de reacción y la relación sólido-líquido en el caso de las digestiones ácidas y por último la temperatura de la mufla en el caso de la disgregación.

## CONCLUSIONES

- \* En base a los resultados obtenidos el mejor sistema para la disgregación ácida del concentrado de molibdenita es el sistema  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  con recuperaciones del 85 % versus recuperaciones del 76.9 % para el sistema agua regia ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ).
- \* En cuanto a la disgregación asistida por microondas el mejor sistema ensayado fue  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  con el cual se obtuvo una recuperación de molibdeno del 98%. Los dos sistemas restante ensayados mediante la misma técnica y en las mismas condiciones dieron como resultado 39% para el sistema  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  y 56% para el sistema  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ .
- \* Finalmente se puede concluir que el uso de herramientas estadísticas, como el diseño factorial y diseño de superficie Box-Behnken, permitió determinar de acuerdo a lo previsto aspec-

tos de gran relevancia en los pre-tratamientos para la determinación de molibdeno desde concentrados minerales.

## REFERENCIAS

1. Townshend, A. "Encyclopedia of Analytical Science", vol. 6, Academic Press. London. 1995.
2. De laeter, J.; Bohlke, J.; Bièvre, P. "Atomic weights of the elements". Inorganic Chemistry Division. Pure Appl. Chem., vol. 75, No 6. 2003.  
IMO. MolyReview. Website: . 2017.  
Das, A.; Chakraborty, R.; Cervera, M. "A review on molybdenum determination in solid geological samples". Talanta 71, 987-100. 2007.  
Zhang, Y.; Sun, T.; Hou, Q. "A green method for extracting molybdenum (VI) from aqueous solution with aqueous two-phase system without any extractant". Separation and Purification technology. 2016.  
Nakamura, T.; Nishihama, S.; Shizuka, K. "A Novel Extractant Base don D-Glucosamine for the Extraction of Molybdenum and Tungsten". 2009.  
Jiang, K.; Wang, Y.; Zou, X. "Extraction of molybdenum from molybdenite concentrate with hydrometallurgical processing". JOM: the journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 2012.  
ASTM D5258 – 92 "Standard Practice for Acid-Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating". 1996.  
Method 3050B "Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils".
3. US EPA Method 3051. "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils".

Técnicas de caracterización de  
minerales granulares no metálicos

Technical characterization of non-  
metallic granular minerals

Cano, E.<sup>1</sup>  
Hidalgo, N.<sup>1</sup>  
Romero, M.<sup>1</sup>  
Meissl, A.<sup>1</sup>  
Matar, M.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Universidad Nacional de San Juan, Facultad de Ingeniería. Av. Libertador San  
Martín 1109. C.P. 5400. San Juan. Argentina.  
Contacto: [nhidalgo@unsj.edu.ar](mailto:nhidalgo@unsj.edu.ar)

## RESUMEN

La creciente demanda de materiales para la construcción proveniente de origen natural, se incrementa cada día, particularmente de los minerales granulares, siendo estos de diversos tipos tanto por su génesis como por sus características físico – mecánicas y constituyen una materia prima valiosa para las obras mineras y civiles de la provincia de San Juan.

El objetivo de este trabajo es determinar las características físico - mecánicas de minerales granulares de distintos tipos de rocas presentes en las diferentes canteras de la provincia de San Juan y establecer una relación con la normativa correspondiente a cada uso.

La metodología empleada consistió en relevar las canteras actualmente en producción de áridos y otros minerales granulares del Valle de Tulum. Para ello se elaboró cartografía digital de las áreas seleccionadas mediante el procesamiento digital de imágenes LandSat 5TM y ASTER. Dando como resultados imágenes falso color, imágenes ratio que en combinación de aplicación de índices y filtros, permitió caracterizar la fisiografía, litología, distribución de las canteras, tipos de rocas, etc. Se utilizó, software para el procesamiento digital de imágenes y generar de esta manera un Sistema de Información Geográfica (SIG), cuya finalidad es la obtención de una carta geotécnica. Para completar el estudio, se realizó una caracterización físico-mecánica de los materiales de cada cantera mediante la aplicación de normas IRAM y ASTM.

Como resultado de la caracterización de cada cantera permitió establecer diferentes usos de estos minerales granulares no metálicos tanto para obras viales como civiles.

**Palabras Clave:** Minerales granulares, canteras, caracterización de minerales.

## ABSTRACT

There is a growing demand for natural-origin building materials that increases every day, particularly, the demand of granular minerals. These minerals vary in type according to their origin and their physic-mechanical characteristics, and they also constitute a valuable raw material for mining and civil works in the province of San Juan.

The aim of this work is to determine the physic-mechanical cha-

racterísticas de granular minerales from different types of rock present in the quarries of the province of San Juan, and to establish a relationship with the corresponding standards according to each use.

The methodology consisted on surveying quarries which currently produce aggregates or other granular minerals from the Valle del Tulum. To achieve this, digital cartography from the selected areas was created by means of the digital processing of LandSat 5TM and ASTER images. This process resulted in false color images and ratio images that combined with the application of indexes and filters, allowed us to characterize the physiography, lithography and distribution of the quarries, the types of rocks, etc. A digital image processing software was used to produce a Geographic Information System (GIS), so as to obtain a geotechnical map. At the end of this study, a physico-mechanical characterization of the material obtained from each quarry was carried out applying the IRAM (Argentina) and ASTM standards.

As a result, the characterization of each quarry allowed us to establish the different uses of the non-metallic granular minerals for civil and road works.

**Keywords:** Granular minerals, quarries, characterization of minerals.

## INTRODUCCIÓN

Los minerales granulares presentes en el lecho de los ríos y los sedimentos de pie de monte, se presentan de diversos tipos tanto por su génesis cómo por sus características físico – mecánicas y constituyen una materia prima valiosa para las obras mineras y civiles.

En el caso de la provincia de San Juan, los yacimientos de áridos se ubican en una extensa área del Valle de Tulum, asiento de la ciudad de San Juan. Históricamente se explotaban áridos en las playas y márgenes del río San Juan por su afloramiento cercanía y buena calidad [1].

La gran mayoría de los áridos que se utilizan comercialmente son cantos rodados redondeados para el caso de las gravas fluviales y subredondeados para las gravas provenientes del pie de monte. Los áridos provenientes de la trituración de rocas solo se producen como un subproducto de descarte de otras actividades mineras, en san Juan no se producen áridos por trituración de rocas. [2] [3].

Las zonas de estudio más importantes de la provincia se localizan

en el Departamento de Chimbas a la vera y dentro del cauce seco del Río San Juan, y en el pie de monte de la sierra de Pié de Palo en los departamentos de San Martín, Angaco y Caucete [4] [5].

La utilización de la teledetección como técnica de trabajo mediante el procesamiento digital de las imágenes permite a partir de imágenes falso color, imágenes ratio que en combinación de aplicación de índices y filtros, caracterizar la fisiografía, litología, distribución de las canteras y tipos de rocas. [6] [7].

En este contexto, el objetivo de este trabajo, que forma parte de un proyecto de investigación de CICITCA, es determinar las características físico - mecánicas de minerales granulares de distintos tipos de rocas presentes en diferentes canteras de la provincia de San Juan y establecer una relación con la normativa correspondiente a cada uso.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **A-Relevamiento de canteras de áridos en producción:**

En una primera etapa se ha avanzado en la caracterización de las áreas de estudio a partir de imágenes satelitales. La metodología contempló la utilización de la teledetección como técnica de trabajo mediante el procesamiento digital de las imágenes provenientes del Landsat 8 OLI (LC08\_L1TP\_232082\_20171212\_20171223). Se realizaron coeficientes de bandas para la diferenciación litológica, la identificación de las áreas de aporte y la caracterización físico ambiental en que se desarrollan los minerales granulares en esta área. Se utilizó como software de soporte ENVI 4.5.

En una segunda etapa, se realizaron campañas para toma de muestras, en el departamento de Chimbas a la vera y dentro del cauce seco del Río San Juan, y en el pie de monte de la sierra de Pié de Palo en los departamentos de San Martín y Caucete. En la Figura 1, se detallan las principales zonas de estudio.

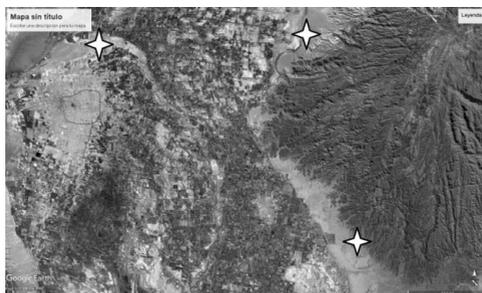


Figura 1: Zona de estudio y ubicación de canteras

## B. Ensayos de Caracterización

### B.1. Preparación de muestras

Las muestras obtenidas de cada cantera denominadas: cantera A (departamento de Chimbas), cantera B (departamentos de San Martín), cantera C (departamento Cauce), fueron homogeneizadas, para ser reducida en cantidad y así obtener una muestra representativa, teniendo en cuenta la norma IRAM 1509 de muestreo de los agregados. Luego se secaron en estufa durante 24 horas, a una temperatura de 105° aproximadamente, hasta peso constante, de la cual se obtuvieron una cantidad de masa mínima acorde al tamaño máximo nominal, según la normativa de cada ensayo.

### B.2. Análisis granulométrico y estudio Petrográfico mineralógico

Para realizar el análisis granulométrico se siguió el procedimiento de la NORMA IRAM 1505. La determinación de esta clasificación de tamaños sirve para la elaboración del ensayo petrográfico, para el mismo se utilizó la NORMA IRAM 164. Como indica la norma, cada fracción de tamiz debe ser estudiada separadamente. En este estudio se consideraron al menos 300 partículas de las fracciones 1/2" y 3/8" y cantidades variables de las fracciones 1" y 3/4".

Los clastos se agruparon según su resistencia y litología para cada fracción; fueron analizados por observación directa del corte fresco del mismo con la ayuda de la lupa de 10 y 20x y lupa binocular.

### B.3. Ensayos físicos - mecánicos:

Las densidades real y neta de los áridos permiten conocer sus volúmenes compactos, relacionado con la densidad aparente, puede

determinarse la compacidad del árido. La absorción está íntimamente vinculada con la porosidad interna de los granos de árido y con la permeabilidad de los morteros y hormigones. Se utilizó la Norma ASTM D2216-98 que establece los procedimientos para determinar las densidades real y neta y la absorción de agua de los áridos gruesos.

### **B.3.1.Lajosidad y Elongación**

Para este estudio se procedió a determinar el índice de lajosidad y elongación de los agregados según norma IRAM 1687-1 y IRAM 1687-2. El índice de lajosidad se basa en la clasificación de los agregados como lajas, cuando tienen un espesor (menor dimensión) menor que 0,6 veces su tamaño nominal y se determina separando las partículas lajosas y expresando sus masas como un porcentaje de la masa de la muestra ensayada..

Se procedió a determinar el índice de elongación de los agregados según norma IRAM 1687-La elongación se basa en la clasificación de los agregados cuando tienen una longitud (mayor dimensión) mayor que 1,8 veces su tamaño original. Para determinar el tamaño de la fracción a la que pertenece la partícula ensayada, se toma como valor medio de las aberturas de los tamices límites utilizados.

### **B.3.2.Ensayo de los Ángeles**

Para realizar el ensayo de determinación del índice de desgaste que depende de la abrasión por medios mecánicos (Máquina Los Ángeles) se utilizó la norma IRAM 1532. Este ensayo determina la abrasión a través de la distribución granulométrica de la mezcla de árido, para lo cual fue necesario separar 5kg de material distribuidos proporcionalmente en la serie de tamices 1", 3/4", 1/2" y 3/8". Cada una de las fracciones se secó en estufa a 107,50°C, hasta obtener una masa constante. Se expresa la pérdida del material o desgaste como el porcentaje de pérdida de masa de la muestra con respecto a su masa inicial según lo indicado por la norma utilizada. En la figura 2 se muestra la máquina de los Ángeles y la muestra introducida con la carga de las bolas.

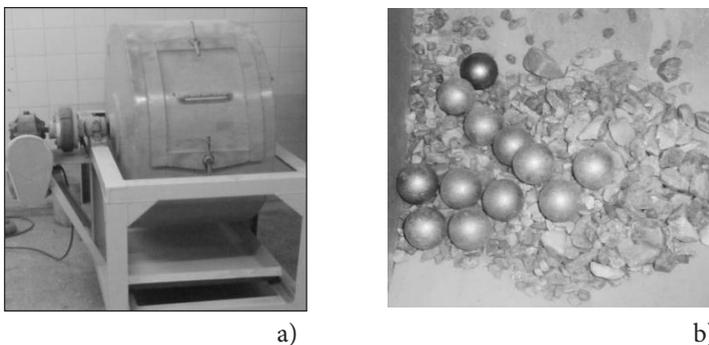
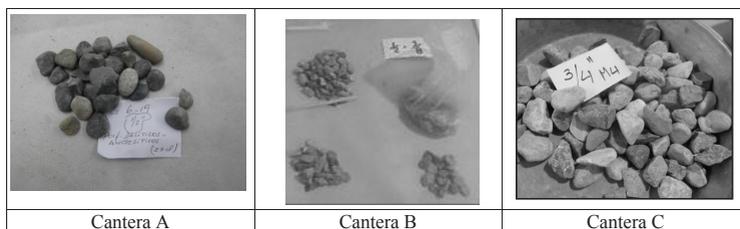


Figura 2. a) Máquina de los Ángeles y b) muestra con la carga de las bolas

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

**B.2.Resultados ensayos petrográficos:** se evidencian en Tabla 1, se describe en Tabla 3.

Tabla N° 1: fotografías de la petrografía de las 3 canteras



**Resultados ensayos granulométricos:** se detallan en Tabla 2.

Tabla 2. Análisis Granulométrico de las canteras en estudio.

Muestras	Análisis Granulométrico																								
Cantera A	<p>Curva Granulometrica</p> <table border="1"> <caption>Data for Cantera A Granulometric Curve</caption> <thead> <tr> <th>Tamiz (mm)</th> <th>Pasa (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>100</td><td>100</td></tr> <tr><td>75</td><td>82</td></tr> <tr><td>50</td><td>68</td></tr> <tr><td>25</td><td>60</td></tr> <tr><td>10</td><td>52</td></tr> </tbody> </table>	Tamiz (mm)	Pasa (%)	100	100	75	82	50	68	25	60	10	52												
Tamiz (mm)	Pasa (%)																								
100	100																								
75	82																								
50	68																								
25	60																								
10	52																								
Cantera B	<p>Curva Granulometrica</p> <table border="1"> <caption>Data for Cantera B Granulometric Curve</caption> <thead> <tr> <th>Tamiz (mm)</th> <th>Pasa (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>50</td><td>100</td></tr> <tr><td>20</td><td>65</td></tr> <tr><td>10</td><td>45</td></tr> <tr><td>5</td><td>30</td></tr> <tr><td>2,5</td><td>20</td></tr> <tr><td>1,25</td><td>15</td></tr> <tr><td>0,625</td><td>12</td></tr> <tr><td>0,3125</td><td>10</td></tr> </tbody> </table>	Tamiz (mm)	Pasa (%)	50	100	20	65	10	45	5	30	2,5	20	1,25	15	0,625	12	0,3125	10						
Tamiz (mm)	Pasa (%)																								
50	100																								
20	65																								
10	45																								
5	30																								
2,5	20																								
1,25	15																								
0,625	12																								
0,3125	10																								
Cantera C	<p>Curva Granulometrica</p> <table border="1"> <caption>Data for Cantera C Granulometric Curve</caption> <thead> <tr> <th>Tamiz (mm)</th> <th>Pasa (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>100,0</td><td>70</td></tr> <tr><td>70,0</td><td>65</td></tr> <tr><td>50,0</td><td>50</td></tr> <tr><td>30,0</td><td>45</td></tr> <tr><td>20,0</td><td>40</td></tr> <tr><td>15,0</td><td>35</td></tr> <tr><td>10,0</td><td>32</td></tr> <tr><td>7,0</td><td>30</td></tr> <tr><td>5,0</td><td>28</td></tr> <tr><td>3,0</td><td>26</td></tr> <tr><td>2,0</td><td>25</td></tr> </tbody> </table>	Tamiz (mm)	Pasa (%)	100,0	70	70,0	65	50,0	50	30,0	45	20,0	40	15,0	35	10,0	32	7,0	30	5,0	28	3,0	26	2,0	25
Tamiz (mm)	Pasa (%)																								
100,0	70																								
70,0	65																								
50,0	50																								
30,0	45																								
20,0	40																								
15,0	35																								
10,0	32																								
7,0	30																								
5,0	28																								
3,0	26																								
2,0	25																								

En función de analizar las distintas curvas granulométricas se determina que la distribución de tamaños de la cantera B es la más homogénea en comparación con las otras dos canteras.

### B.3. Resultados de los ensayos de Caracterización

En Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones descriptas anteriormente. En lo referido a descripción petrográfico y mineralógico y ensayos fisico-mecánicos.

Tabla 3. Resultados ensayos de caracterización.

Muestras	Petrografía	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Desgaste (%)	Lajosidad (%)	Elongación (%)
Cantera A	pórfidos riolíticos, dacíticos, andesíticos, grauwacas y rocas graníticas.	263 a 266	5 y 13	2	3
Cantera B	esquistos, gneis cuarzo y calizas y migmatitas	2,71	16,60	32	36
Cantera C	gneis laminares y bandeados, gneis laminares y bandeados planares gneis laminares y bandeados con costra cuarzo y Esquistos Micáceos y, migmatitas	2,71	13,80	25	36

A partir de la Tabla 3 se observan muy bajos valores de lajosidad y elongación de las muestras de la Cantera A debido a su origen magmático y fluvial, con un transporte de varias centenas de kilómetros. En comparación, las otras canteras presentan valores altos de estos índices debido a su origen metamórfico y de pie de monte con escaso transporte y con una predominancia de rocas esquistosas.

También estas características físicas de las rocas se muestran en la diferencia de comportamiento en los ensayos de desgaste siendo mayores para las canteras B y C debido a su composición petrográfica.

## CONCLUSIONES

Se concluye que los resultados obtenidos de las caracterizaciones físico - mecánicas de los minerales granulares de las canteras estudiadas podrían tener un uso vial en función de la normativa vigente según Vialidad Nacional.

## REFERENCIAS

1. Dirección de Minería de San Juan – Minería Extractiva. 2000.
2. F. Arredondo. “Los Áridos en la Construcción”. Editores Técnicos Asociados S.A. España. 1967.
3. Y. Anderson, F. Chacón, F. Madrid, A. Neila, M. Regalado, D. Rodríguez. “Trabajo de Investigación Cátedra Geotecnia-Explotación de Áridos”. Departamento de Geología. Universidad Nacional de San Juan. Argentina. 2001.
4. V. Altuna, M.P. Cruz. “Caracterización de yacimientos de áridos en el gran Córdoba: algunas consideraciones para uso en hormigones elaborados”. Congreso Argentino de Mecánica

- de Suelos e Ingeniería Geotécnica-CAMSIG XXI. Santa Fe. 2012.
5. L. Salinas Leonor, G. Castro, C.Herrera, M. M. Matar. “Los áridos en la provincia de San Juan, Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan, 2011.
  6. L. Regueiro, M. González-Barros. “La extracción de áridos en la Unión Europea en el marco de la estrategia del uso sostenible de los recursos naturales”. Boletín Geológico y Minero (BMG), nº117(2), pp: 231-243, 2006.
  7. L.I. Salinas, G. Castro, M. M. Matar. “Los áridos de la provincia de San Juan”. III Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. San Juan. Argentina. 2003.

Caracterización de la degradación de polvos de abrasión en usos consecutivos mediante el modelo sedimentológico de Bagnold

Characterisation of abrasive powders decay in consecutive uses through the Bagnold's sedimentology model

Correa A<sup>1</sup>  
Nicosia L<sup>1</sup>

---

1 SEGEMAR, General Paz 5445, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires



## RESUMEN

**E**l análisis granulométrico es la base para la caracterización primaria de un sistema de partículas sometido a cambios en procesos de: cristalización, molienda, aglomeración, floculación, desgaste, et cetera. Con el análisis granulométrico se puede conocer su evolución observando los datos crudos o por modelación. Este trabajo tiene por objetivo caracterizar la degradación de la capacidad abrasiva de dos muestras de alúmina en tres sucesivos usos en operaciones de pulido de piezas especiales. El estudio se realizó sobre la base de la estrategia que utilizó Bagnold para caracterizar arenas. Se representaron las fracciones entre tamices vs. el diámetro correspondiente a cada fracción en el campo log-log. Se determinaron en cada situación las pendientes de las rectas de las zonas más finas y más gruesas correspondientes al comportamiento asintótico del modelo, el punto de intersección entre ellas, el grado de asimetría y de variación de la distribución. Se concluyó que en cada uno de los análisis de los productos, las abscisas de los puntos de intersección eran aproximadamente constantes y, los cambios en el valor de las pendientes y el aumento de las fracciones finas indicaron los procesos ocurridos en el material. Las variaciones más notables se observaron después del primer y segundo uso; luego del tercer uso el material parece agotar sus propiedades abrasivas. Para corroborar este diagnóstico se realizaron determinaciones de los índices de redondez y circularidad sobre fotografías de las fracciones granulométricas. Estas medidas mostraron cierta concordancia con los datos granulométricos modelados. La metodología ideada por Bagnold para caracterizar la evolución de sedimentos puede adaptarse para ser aplicada en procesos industriales donde se producen cambios de granulometría y para detectar mecanismos de cambio diferenciados.

**Palabras Claves:** polvos abrasivos, sistemas particulados, distribución granulométricas, sedimentología, Método de Bagnold.

## ABSTRACT

The granulometric analysis is of paramount importance to characterise particulate systems when they take part of processes as crystallization, grinding, agglomeration, flocculation, wearing et cetera. It is

possible to understand these evolutions by observing the raw data or by modeling the granulometric analyses. This work aims to characterise the abrasive capacity decay of two alumina powders samples that were utilised in three polishing stages of abrasion on especial pieces. The study was performed following the Bagnold's strategy he applied to characterise Desert dunes. The percentage mass fractions between sieves were plotted against the diameter of the fraction in a log-log scale for each sample. The following parameters were calculated: the slopes of the finer and coarser zones  $\alpha$  and  $\beta$ , the interception point of the asymptotes ( $X_c$ ,  $Y_c$ ), the grade of asymmetry ( $J$ ), the grade of variation ( $BH$ ) and the proportion of the finer particles zone ( $P$ ). It was concluded in each group of samples that the abscise  $X_c$  keeps almost constant, the variations of both slopes values, and the increasing of the finer particles proportions inform the change suffered to the materials through the abrasion stages. The most dramatic variations were observed after the first and second stages. It seems that after the third treatment the abrasive properties of the samples were run out. To complete the diagnosis some measures of the Circularity and Roundness were performed applying the methodology of the Image User Guides. These were in relative agreement with the granulometric model data. Bagnold's method may be used and adapted to be applied in industrial processes where changes in sizes are produced.

**Keywords:** Abrasive powders, particulate systems, particulate distribution, sedimentology, Bagnold's method

## INTRODUCCIÓN

Una cuestión de importancia en el manejo de los polvos de pulido es cómo evaluar su evolución, respecto a su propiedad de agente abrasivo luego de sucesivos usos, lo que implica un proceso de reciclado. Cuando estas operaciones se aplican a piezas especiales pequeñas la evaluación por pruebas en escala es onerosa. Surge entonces la posibilidad de la evaluación por medidas de *angularity* [1] o por granulometría. Con el análisis granulométrico se puede realizar un diagnóstico de su evolución; ya sea sobre la base del análisis de los datos crudos o por medio de modelación de los datos. En este caso el trabajo tiene por objetivo caracterizar la degradación de la capacidad de uso de

dos polvos de alúmina en operaciones de pulido de piezas especiales en tres sucesivas aplicaciones. El estudio se hizo sobre la base de la estrategia que utilizó Ralph Alger Bagnold (1896-1990) para caracterizar las arenas de Libia [2]. Luego de un análisis por tamizado; él representaba el logaritmo del por ciento en masa ( $W_j$ ) entre tamices de la serie alternativa vs el logaritmo del diámetro de la fracción ( $x_j$ ). En este gráfico generalmente queda definida una hipérbola en espacio log-log cuyas asíntotas son las tangentes trazadas desde los valores extremos hacia la zona central [3].

La información que se obtiene de tratamiento de Bagnold es la que se detalla en la Tabla 1.

Tabla1. Información proveniente de tratamiento de Bagnold

Indicadores	Significado	Cálculo
$\alpha$	Pendiente positiva zona partículas finas	Analítico
$\beta$	Pendiente negativa zona partículas gruesas	Analítico
$X_c$ ( $\mu\text{m}$ )	Abscisa de intersección de ambas pendientes	Analítico
$Y_c$ (%)	Ordenada de intersección de ambas pendientes	Analítico
$Y^*$ (%)	Ordenada de la curva en $X_c$	Gráfico
BH	Dispersión de la curva	$1/\alpha - 1/\beta$ (1)
JJ	Grado de Asimetría de la curva	$1/\alpha + 1/\beta$ (2)
PP	Fracción de zona fina	$1/(\alpha * BH)$ (3)

El mérito de este método es detectar las variaciones en las granulometrías en donde la evolución de sus propiedades no presenta cambios bruscos. Para todos los cálculos se prefirió usar logaritmos de base 2. Para caracterizar el cambio de forma de las partículas que juegan un papel importante en los procesos de abrasión se midieron la *Circularity* (C) y *Roundness* (R) en algunas fracciones siguiendo las instrucciones *Image J User Guide* [4]. De estas propiedades se definió un índice CR producto de ambos

$$CR = C * R = \frac{16 * |\text{Área}|^2}{|\text{Perímetro}|^2 * |\text{EjeMayor}|^2} \quad (4)$$

Se presume que a medida que el CR sea mayor la *angularity* de la muestra es menor y disminuye su capacidad abrasiva.

## EXPERIMENTAL

Los ensayos de tamaño de partículas se realizaron sobre dos grupos de polvos abrasivos de alúmina M y B para el pulido de piezas especiales. De cada una de ellas se contó además con las muestras después del primer proceso de abrasión M1 y B1 del segundo M2 y B2 y de tercer proceso M3 y B3. Todas estas también fueron sometidas a análisis granulométrico en vía seca y por duplicado. Se usó la llamada serie alterna de tamices ASTM en el intervalo entre 63 y 710  $\mu\text{m}$ . Además se midieron las propiedades de *Circularity* y *Roundness* para el cálculo del índice CR en las fracciones con un por ciento en masa mayor que 2 %.

## RESULTADOS

En la Tabla 2 se ofrecen los datos crudos de la granulometría de la muelas de los grupos M y B; de sus evoluciones en las sucesivas aplicaciones de uso. En las Figuras 2 y 3 se muestran las curvas de por ciento en masa de fracción vs diámetro de partícula en el espacio log-log. Los parámetros e índices se calcularon sobre los datos experimentales. En la Tabla 3 se muestran los valores obtenidos del índice CR para ambos grupos de muestras.

Tabla 2. Evolución de la granulometría. Grupos M y B.

Fracción	Masa (%)							
Diámetro	Grupo M				Grupo B			
$\mu\text{m}$	M	M1	M2	M3	B	B1	B2	B3
600	0,31	0,31	0,30	0,21	0	0,04	0,03	0,04
425	69,04	63,17	55,23	55,74	0,78	1,06	0,91	0,61
300	29,91	61,8	32,16	33,21	71,65	61,8	49,57	47,68
212	0,54	30,58	4,49	4,30	26,76	30,11	32,52	34,09
150	0,03	2,07	2,63	2,07	0,55	3,29	6,97	8,28
106	0,01	0,94	1,35	0,95	0,03	1,09	2,89	3,01
75	0,00	0,47	1,47	0,86	0,03	1,14	3,17	2,21
53	0,16	1,99	2,37	2,66	0,20	1,47	3,94	4,08
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

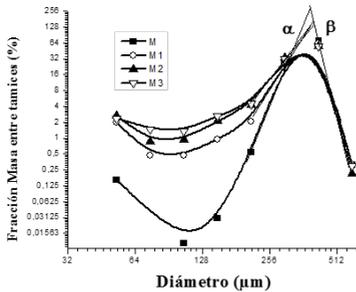


Figure 1. Análisis granulométrico de grupo M.

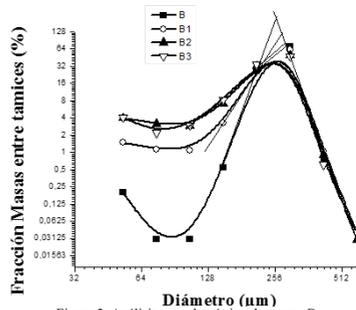


Figure 2. Análisis granulométrico de grupo B.

Tabla 3. Evolución del Índice CR. Grupos M y B

Fracción Diámetro µm	Índice CR							
	Grupo M				Grupo B			
	M	M1	M2	M3	B	B1	B2	B3
600	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
425	0,58	0,54	0,58	0,61	n.a	n.a	n.a	n.a
300	0,55	0,52	0,57	0,58	0,55	0,53	0,56	0,61
212	n.a	0,56	0,59	0,65	0,48	0,54	0,53	0,50
150	n.a	0,62	0,59	0,63	0,39	0,61	0,56	0,66
106	n.a	n.a	0,63	0,63	n.a	n.a	0,68	0,69
75	n.a	n.a	0,58	0,61	n.a	n.a	0,64	0,70
53	n.a	n.a	n.a	0,66	n.a	n.a	0,66	0,66

## DISCUSIÓN

Las respuestas comparativas de las distintas propiedades de las distribuciones granulométricas se volcaron en la Tabla 4. En la Figura 3 y 4 se muestran en forma gráfica las variaciones de  $\alpha$  y  $\beta$  a través de las distintas etapas de aplicación. Los subíndices M y B identifican a valores procedentes de los grupos M y B respectivamente.

TABLA 4. Evolución muestra M y B. Parámetros de Bagnold

Indicadores	Grupo M				Grupo B			
	M	M1	M2	M3	B	B1	B2	B3
$\alpha$	11,6	7,75	5,67	5,8	9,82	4,81	3,55	3,50
$\beta$	-15,7	-15,4	-15,1	-16,2	-12,9	-10,6	-10,7	-10,2
Xc ( $\mu\text{m}$ )	378	390	397	396	227	236	237	236
Yc (%)	433	235	157	171	242	97,4	79	79,5
Y* (%)	105,3	93,3	78,5	82,6	45,5	29,4	22,2	24,1
BH	0,150	0,194	0,243	0,234	0,179	0,302	0,375	0,384
J	0,023	0,064	0,110	0,11	0,024	0,11	0,19	0,19
P	0,58	0,67	0,73	0,74	0,57	0,69	0,75	0,755

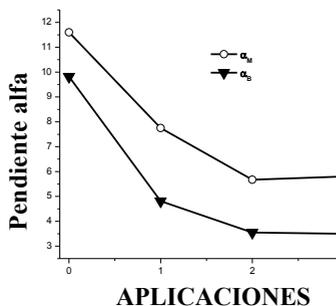


Figure 3. Pendiente  $\alpha$  a través de los distintos usos

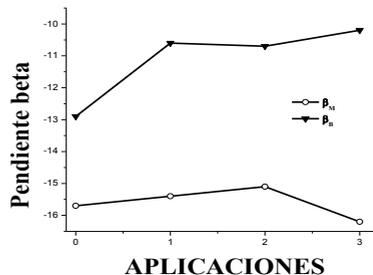


Figure 4. Pendiente  $\beta$  a través de los distintos usos

Se observa que las pendientes de las zonas finas  $\alpha$  y gruesas  $\beta$ ; Figuras 3 y 4.; son los indicadores de más fácil comprensión son En ambas muestras la permanencia del valor de Xc; Tabla 4; indica que este tamaño es un verdadero divisor entre la zona de las partículas finas y gruesas. En la muestra M;  $\alpha$  decae notablemente luego del primer tratamiento, y lo sigue haciendo través de las sucesivas aplicaciones. Entre el segundo y el tercer tratamiento el decaimiento de  $\alpha$  es leve; esto puede asociarse a que no se degradan los tamaños de las fracciones más gruesas y el crecimiento de las fracciones más finas se atenúa; nótese la poca variación de la pendiente de la zona gruesa ( $\beta$ ). De un modo indirecto esto mismo lo está indicando el incremento de la asimetría (J) hacia las zonas finas y el aumento de la fracción fina P, que marca una mayor dispersión (BH) de la muestra. En el tratamiento 3 los indicadores no cambian; esto puede interpretarse como que el material está ya agotando su capacidad de pulido; es evidente que la fracción fina va tomando preponderancia.

El comportamiento de la muestra B es algo diferente; Xc también se mantiene casi constante. En el primer tratamiento decae el valor absoluto de ambas pendientes; pero es más pronunciada el decaimiento de  $\alpha$  respecto al decaimiento del mismo parámetro de la primera aplicación en la serie de polvos M, ya en el segundo proceso su decaencia se va frenando mientras que  $\beta$  se mantiene casi invariante. Los parámetros no cambian en demasía en la tercera aplicación. Al igual que en la muestra M todo parece mostrar por qué se agota su capacidad de pulido. Todos los indicadores son congruentes en predecir la presencia mayor de la zona de finos; J, P y BH.

La información que emana del análisis de las partículas se observa que el CR da cierta información sobre la evolución del sistema. Se ve que las partículas finas que se producen son de baja *angularity*; se ve un cambio brusco en el valor de la de CR en la fracción de 150  $\mu\text{m}$  del grupo M.

## CONCLUSIÓN

Los trabajos realizados pueden explicar la causa de la eventual degradación de la capacidad de pulido luego de la tercera aplicación. El crecimiento de la llamada fracción fina parece ser el factor crítico. Se manifiesta la capacidad del análisis granulométrico para realizar un análisis preliminar, básico y expeditivo de la descripción del proceso de degradación en la capacidad de pulido. Es notable que el modelo de Bagnold se muestre tan directo para el análisis de estos tipos de cambio. Todos los parámetros elegidos ayudan a dar definiciones del comportamiento del sistema. Se hace notar que éste es un tratamiento expeditivo y no suplanta conceptos de la tribología basados en los análisis más detallados de morfología de las partículas, en el estudio del estado de tensiones luego de la deformación en el proceso y el análisis del comportamiento de los materiales en las toberas de aplicación.

## REFERENCIAS

1. V. Mikli, H. Kaerdi, P. Kulu, M. Beterici. "Characterization of powder particle morphology". Proceedings of the Estonian Academy. Science. Engineering. 7, 22-34.2001
2. R. A. Bagnold. "The Physics of Blown Sand and Desert Dunes". Republication by Dover.2005. Original Methuen and Co. Lts. 1954.

3. T.J. Kozubowski, K. Podgórski. “Log Laplace distributions”. International Mathematical Journal. 3,467-495.2003  
W. Rasband.”Image J Use “Guide”. Maryland : National Institute of Mental Health”.2012 Disponible on line <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/index.html> ( 03/05/2018)

Estudio del índice de bond en mezclas de minerales tipo pegmatíticos, para reducir el consumo energético y aumentar el valor agregado de la moscovita

Study of the bond index in mixtures of pegmaty type minerals, to reduce energy consumption and increase the added value of the moscovite

Díaz, A.<sup>1,2</sup>  
Castro, G.<sup>1</sup>  
Menéndez Aguado, J.M.<sup>3</sup>  
Muñoz E.<sup>2</sup>  
Peñaloza R.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, <sup>2</sup>Departamento de Ingeniería de Minas. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Argentina. Avda. Libertador 1109 oeste, San Juan, Argentina C.P. (5400).

<sup>3</sup>Escuela Politécnica de Mieres, Universidad de Oviedo. c/ Gonzalo Gutiérrez Quirós, s/n. 33600 – Mieres, España.

*e-mail: aadiaz@unsj.edu.ar*



## RESUMEN

La provincia de San Juan presenta un gran potencial de mica tipo moscovita asociada a otros minerales de importancia económica como cuarzo y feldespato, ya que es la mineralización predominante en los yacimientos pegmatíticos del Departamento de Valle Fértil, San Juan, Argentina. Estos cuerpos poseen abundancia de moscovita pudiendo encontrar en cantidad y calidad para realizar una explotación económica. La industria mineralúrgica de la mica, en la provincia de San Juan, no está desarrollada. Generalmente la mica moscovita, se considera un subproducto no recuperable dentro del aprovechamiento industrial de feldespato y de cuarzo. En otros casos hay microemprendimientos de mica tipo hoja, ésta se extrae manualmente, por lo que su procesamiento es costoso, comercializándose en bruto, sin darle valor agregado.

La moscovita es un material de difícil conminución debido a su elevada plasticidad, por lo que su Índice de Bond es de  $143 \text{ kWh}^{-1}$ , bastante elevado comparado con el Índice de Bond de cuarzo ( $14 \text{ kWh}^{-1}$ ) y de feldespato ( $11 \text{ kWh}^{-1}$ ).

El objetivo de trabajo fue evaluar el Índice de Bond de mezclas de minerales tipo pegmatíticos, presentes en escombreras, constituidas por cuarzo, feldespato y mica. Para posteriormente ser comparado con el Índice de Bond de cada mineral (cuarzo, feldespato y mica) en forma individual. Esto permitirá reducir el consumo energético en la molienda de mica, para posteriormente ser separada del cuarzo y feldespato, obteniendo un producto de mayor valor agregado.

**Palabras Claves:** molienda, escombreras, cuarzo, feldespato, mica

## ABSTRACT

The province of San Juan has a great potential for Muscovite-type mica ore, associated with other minerals of economic importance such

as quartz and feldspar, since it is the predominant mineralization in the pegmatitic deposits of Valle Fértil Department, San Juan, Argentina. These deposits have abundance of Muscovite can find in quantity and quality for economic exploitation. The mineral industry of mica, in the province of San Juan, is not developed, the Muscovite mica is considered a non-recoverable by-product within the industrial use of feldspar and quartz. In other cases there are micro-enterprises of leaf-type mica, this is extracted manually, so its processing is expensive, being marketed raw, without giving added value.

Muscovite is a material difficult to comminute due to its high plasticity, being its Bond index is  $143 \text{ kWh}^{-1}$  quite high compared to the Quartz Bond Index ( $14 \text{ kWh}^{-1}$ ) and feldspar ( $11 \text{ kWh}^{-1}$ ).

The objective was to evaluate the Bond Index of pegmatite mineral type mixtures present in tailings, consisting of quartz, feldspar and mica. To be later compared with the Bond Index of each mineral (quartz, feldspar and mica) individually. This will allow to reduce the energy consumption in the milling of mica, to later be separated from quartz and feldspar, obtaining a product of greater added value.

**Keywords:** grinding, slag heaps, quartz, feldspar, muscovite

## INTRODUCCIÓN

En la provincia de San Juan, el Departamento Valle Fértil, presenta un gran potencial de mica tipo moscovita asociada a otros minerales de importancia económica como es el cuarzo y el feldespato ya que es la mineralización predominante en los yacimientos pegmatíticos<sup>[1]</sup>,<sup>[2]</sup>,<sup>[3]</sup>.

Valle Fértil agrupa más de cincuenta pegmatitas ubicadas en una faja meridional de unos 30 km de longitud comprendida en el sector oriental de la Sierra homónima<sup>[4]</sup>.

Los depósitos en San Juan corresponden al tipo moscovita las facies metamórficas de la roca hospedante son del tipo anfíbolita supe-

rior (tipo barroviana), asociada o no a intrusiones graníticas. La mineralogía típica es: micas (moscovita), feldespatos, caolín y en menor proporción distintos minerales con participación de elementos como Li, Be, Y, REE, Ti, U, Th, Nb y Ta. El sector de las pegmatitas de Valle Fértil está constituido por microempresarios, que realizan la explotación del cuarzo, feldespato y mica en forma manual, con baja mecanización, dependiendo de un mercado interno. Este sector posee una escasa presencia en el mercado interno y nulo en un mercado externo. La mica es considerada un subproducto no recuperable dentro del aprovechamiento de feldespato y cuarzo.

La moscovita, es una de las especies del grupo de las micas, de mayor valor en la industria debido a sus propiedades de blancura y brillo nacarado. Actualmente la moscovita se utiliza en forma micronizada, como materia prima del mercado de material de carga y pigmentos. Un ejemplo es su uso como sustrato para la síntesis de los pigmentos de brillo perlado, que se utilizan en la industria de plástico, cerámico y cosméticos. Para ser comercializada con alto valor agregado debe ser molida por debajo de 50  $\mu\text{m}$  y presentar un contenido de Fe por debajo de un 1% [5].

El valor de la mica en escamas, microescamas y molida aumenta en la medida en que es transformada en un material más fino. El valor de la mica a menor a 45  $\mu\text{m}$  (malla -325) procesada por vía húmeda mantiene su brillo, por lo que su valor aumenta en un 50 – 80% con respecto a la molida por vía seca. En estas condiciones es requerida en la industria de las pinturas y esmaltes. Además necesita de algunas características específicas como es una morfología redondeada y una granulometría menor a 50  $\mu\text{m}$ , de acuerdo a lo reportado por Barros et al. (2005)<sup>[6]</sup>. En la actualidad, Argentina es un importador de considerables volúmenes de minerales industriales, entre los que se encuentra el feldespato con 230.000 t en el 2013, la mica con 7.500 t y cuarzo con 200.000 t, constituyéndose éstos en materia prima básica para amplios sectores de la industria de la región central, como son las

del vidrio, pinturas y cerámicas, entre otras. Estos volúmenes pueden ser en gran parte o totalmente sustituidos por producción nacional [7].

El objetivo de este trabajo es analizar energéticamente el comportamiento de la molienda de menas pegmatíticas de moscovita, con el fin de mejorar los procesos de beneficio y obtener un producto competitivo en el mercado.

El mineral moscovita necesita de una molienda especial para reducir el tamaño de partícula y los procesos químicos para disminuir el contenido de hierro. Es un material de difícil conminución debido a su elevada plasticidad, por lo que su índice de Bond ( $w_i$ ) igual a  $143 \text{ kWh t}^{-1}$ , bastante elevado comparado a los de otros minerales [8]. Para este estudio se aplicó el Índice de Bond para determinar los consumos energéticos de cada una de las especies mineralógicas presentes en las pegmatitas en forma individual. Luego se aplicó el ensayo de Índice de Bond para determinar los consumos energéticos de las mezclas de minerales presentes en las escombreras.

## PARTE EXPERIMENTAL

Uno de los parámetros aplicados en la industria a nivel mundial para predecir el consumo energético en la molienda de minerales es el Índice de Bond<sup>[9]</sup> ( $w_i$ ) o work index. Este parámetro indica la facilidad de molienda de una determinada mena en molino de bolas. Su valor es obtenido mediante ensayo estándar en laboratorio, empleando el molino estándar de Bond con una distribución determinada de cuerpos molidores (bolas de acero). Este ensayo fue aplicado a cada una de las especies mineralógicas presentes en las pegmatitas, como cuarzo, mica y feldespato en formas puras. Se evaluó el consumo energético para los cortes: #70, #100 y #200. Luego el ensayo de Índice de Bond se aplicó a una muestra denominada “mezcla”, obtenida de la escombrera. Ésta muestra fue caracterizada mineralógicamente a través de un equipo de Difracción de Rayos X marca Shimadzu modelo 6100, radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ ; ( $\lambda=1,540600 \text{ \AA}$ ) y Monocromador CM-3121, ope-

rado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión y con un ángulo de barrido ( $2\theta$ ) comprendido entre  $5^\circ$  y  $70^\circ$ . Para cuantificar se aplicó el método de Rietveld para cuantificación en polvo utilizando software Match, comparando el difractograma experimental con las distintas especies minerales insertas en la base de datos COD (Crystallography Open Database).

Los análisis granulométricos de cada uno de los ensayos de Bond se realizaron en el equipo SONY TEST, con una serie de tamices tipo ASTM: #6, #16, #30, #50, #70, #100, #200 y #325.

El índice de Bond es una metodología sencilla, que puede ser encontrada fácilmente en la literatura en la que se simula un circuito cerrado de molienda, con una carga circulante del 250% [10].

El Índice de Bond es obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{44.5}{P_{100}^{0.23} \cdot Gbp^{0.82} \left( \frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right)} \quad (1)$$

Donde:  $P_{100}$  es tamaño de corte de la criba ( $\mu\text{m}$ ),  $Gbp$  es índice de molidurabilidad (g/rev), que se producen en el molino por cada vuelta,  $P_{80}$  es el tamaño correspondiente al 80% del pasante acumulado en los finos del último ciclo ( $\mu\text{m}$ ),  $F_{80}$  es el tamaño correspondiente al 80% del pasante acumulado en la alimentación fresca ( $\mu\text{m}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1, muestra el análisis de DRX de la muestra obtenida de la escombrera, formada por cuarzo (Qz), moscovita (Mc) y feldespato (Ab). De acuerdo con el método de cuantificación de Rietveld la muestra está compuesta por: cuarzo 35%, moscovita 35% y feldespato 30%.

Las Figura 2.a, 2b, 2c y 2d, muestran los resultados encontrados de los ensayos de molienda para las muestras puras de: cuarzo, feldespato y mica, frente a la muestra “mezcla”. Para todos estos ensayos se

utilizaron los diámetros de corte de 70, 100 y 200#.

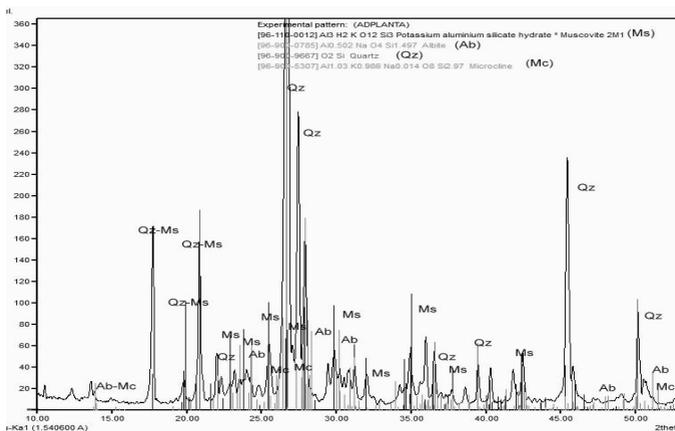


Figura 1. Difractograma de la mezcla aplicando el método Rietveld de cuantificación de fases presentes

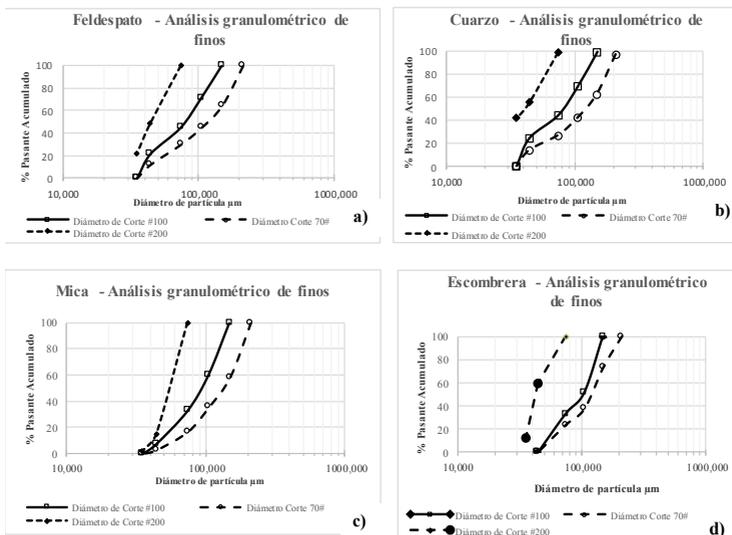


Figura 2. a. Distribución granulométrica de feldespato, b. Distribución granulométrica de cuarzo, c. Distribución granulométrica de moscovita, d. Distribución granulométrica de la mezcla

La Figura 3, muestra la comparación de las curvas granulométricas entre los minerales puros frente a la mezcla (escombrera), para un diámetro de corte  $P_{100} = 140 \mu\text{m}$ . Se observa que la distribución granulométrica para moscovita y la mezcla son muy similares. Esto evidencia que los minerales cuarzo y feldespato, sólo actuarían como cuerpos moledores, contribuyendo a la reducción de tamaño de la moscovita sin alterar su distribución. Estos resultados son similares a los encontrados por Coello, et al, 2008 <sup>[11]</sup>, donde demuestra que la mezcla de minerales no influye en el comportamiento individual de cada uno en forma pura.

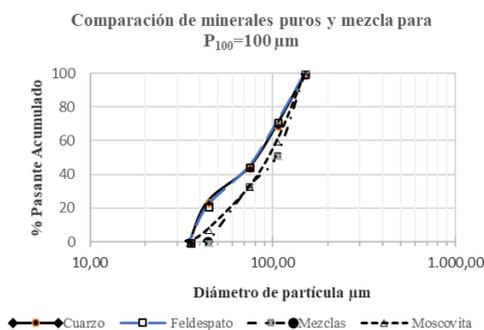


Figura 3. Distribución granulométrica para minerales puros frente a la muestra “mezcla”, para un diámetro de corte #100.

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos del índice de Bond de los minerales puros frente a la muestra “mezcla”. Se observa que el índice de Bond aumenta a medida que aumenta el diámetro de corte. Se observa además la reducción del índice de Bond para la mezcla (28,62 Kwh/t) comparada con el índice Bond de la moscovita pura (195 Kwh/t).

La Figura 5 muestra el costo energético efectivo de la moscovita  $P_{100}=149 \mu\text{m}$  de 317,57 \$/t frente a moscovita en mezcla de 46,50 \$/t.

La reducción en el consumo energético de moscovita en mezcla de gran interés para aumentar su valor agregado.

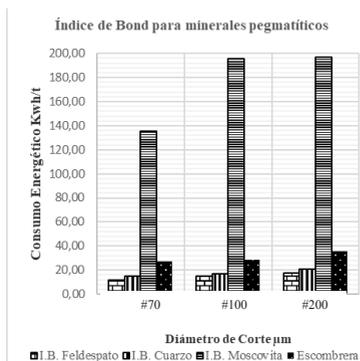


Figura 4. Índice de Bond de muestras puras frente a la muestra “mezcla”

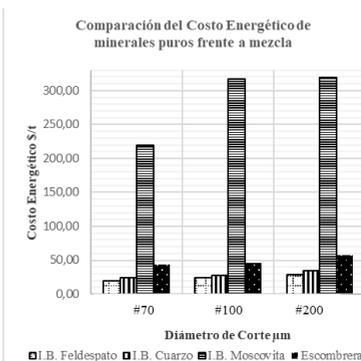


Figura 5. Consumo energético efectivo de minerales puros frente a la muestra “mezcla”

## CONCLUSIONES

Para una muestra de escombrera llamada “mezcla” compuestos por cuarzo 35%, moscovita 35% y feldespato 30%, se obtiene para un diámetro de corte de 149  $\mu\text{m}$ , un Índice de Bond de 28,62  $\text{KWh}t^{-1}$ . Comparado este valor con el Índice Bond de la moscovita pura (195  $\text{KWh}t^{-1}$ ), para el mismo diámetro de corte, se observa que disminuye 6,82 veces.

Esta disminución se replica en los costos energéticos de 317,57  $\$/t$  de moscovita pura a 46,50  $\$/t$  de moscovita en mezcla.

Se concluye que la molienda multicomponente demuestra un importante camino alternativo para reducir los costos de molienda en minerales puros de moscovita. La reutilización de las escombreras de pegmatitas con un 35% moscovitas, permitirá aumentar su valor agregado.

## BIBLIOGRAFIA

1. M.A. Galliski, E. Linares. “New K-Ar muscovite ages from gra-

- nitic pegmatites of the Pampean Pegmatite Province”. 2° South American Symposium on isotope Geology, Actas: 63-67. 1999
2. J.C. Perucca. “Las Micas del Valle Fértil – San Juan. Factibilidad de Explotación” Dirección de Minería de la Provincia de San Juan. 1972.
  3. J. C. Mirre. “Descripción Geológica” de la Hoja 19e, Valle Fértil. Esc: 1.200.000. Ministerio de Economía. Secretaría de Estado de Minería, Buenos Aires. 1976,
  4. J. Oyarzábal , M. Roquet, M. Galliski, E. Perino. “Caracterización geoquímica y estructural de feldespatos potásicos de algunas pegmatitas de los Grupos Balilla y Aurora, Distrito Pegmatítico Valle Fértil, San Juan”. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 68 (1): 5 - 16. 2011
  5. S. Santos, S. França, T. Ogasawara. “Method for grinding and delaminating muscovite”., Mining Science and Technology (China), vol. 21, pp. 7-10. 2011.
  6. F.M, Barros, P. Cavalcante, M. Andrade, J. Sampaio, A. Luz. “Beneficiamento do Rejeito de Moscovita da Região do Seridó-Borborema (NE) para Aproveitamento Industrial”. In: Anais do XXI ENTMME,199-205. 2005.  
USGS <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/index.html>  
[Accessed Diciembre. 2017.](#)
  1. P. HARBEN. “Mica”, The Industrial Minerals Handbook, 2ª ed. 1989.
  7. F. Bond Crushing and Grinding Calculations, Allis Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee. 1961.
  8. J. Menéndez Aguado. “Aplicación de la Simulación Matemática a la Determinación de Consumos Energéticos en Fragmentación”, PhD Thesis, published digitally by the University of Oviedo. 2001.
  9. A. Coello, J. Menéndez, R. Brown. Grindability of lateritic nickel ores in Cuba, Powder Technol. 182 (1), pp. 113-115. 2008.

Uso de minerales naturales para el desarrollo de materiales cerámicos conformados de cordierita

Use of natural minerals for development of formed ceramic materials of cordierite

Celene García-Carvajal<sup>1</sup>  
Jhonny Villarroel-Rocha<sup>1</sup>  
Ernesto Perino<sup>2</sup>  
Karim Sapag<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Laboratorio de Sólidos Porosos, INFAP, FCFMyN, UNSL, Av. Ejército de los Andes 950, 5700, San Luis, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Química San Luis - CONICET, Dpto. de Química, FQByF, UNSL, Chacabuco 917, 5700, San Luis, Argentina



## RESUMEN

La *Cordierita* es un aluminosilicato de magnesio, clasificado como cerámico refractario, el cual presenta bajo coeficiente de expansión térmica y alta estabilidad térmica y química. Su abundancia como mineral es escasa, por lo que es comúnmente sintetizada a partir de diversas materias primas.

En el presente trabajo, se sintetizó cordierita utilizando materiales de bajo costo y de alta disponibilidad, tal como son los minerales naturales: *alúmina* (fuente de Al), *cuarzo* (fuente de Si), *talco* (fuente de Mg) y *bentonita* (fuente de Si y Al, y por su propiedad plástica); los cuales fueron mezclados en proporciones adecuadas para obtener la composición química de la Cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ). En el conformado de la pasta cerámica como monolito tipo panal de abeja, se utilizó la técnica de extrusión. Posteriormente, después de las etapas de secado y calcinación, se obtuvo el material cerámico conformado de cordierita (MCCC). El MCCC junto con los minerales naturales fueron caracterizados química, estructural y texturalmente por medio de las técnicas de Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X, Análisis Termogravimétrico y Porosimetría de Hg con el fin de estudiar la relación entre las características individuales de los minerales naturales con las propiedades del MCCC. Se encontró que, para sintetizar Cordierita, es necesario utilizar una proporción de 23, 1.1, 30.9 y 45% de alúmina, cuarzo, talco y bentonita, respectivamente, obteniendo finalmente la fase  $\alpha$ -Cordierita.

**Palabras clave:** cordierita, extrusión, materiales cerámicos conformados, minerales.

## ABSTRACT

The Cordierite is a magnesium aluminosilicate, classified as refractory ceramic, which has low coefficient of thermal expansion and high. Its abundance as a mineral is scarce, so it is commonly synthe-

sized from raw materials.

In the present work, cordierite was synthesized using low cost and high availability materials, such as natural minerals: alumina (Al source), quartz (Si source), talc (Mg source) and bentonite (Si and Al source, and for its plastic property); the elements were mixed in appropriate proportions to obtain the chemical composition of Cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). In the shape of the ceramic paste as a honeycomb monolith, the extrusion technique was used. Subsequently, after the drying and calcination stages, the cordierite formed ceramic material (MCCC) was obtained. The MCCC together with the natural minerals were characterized as chemical, structural and textural for the medium of the techniques of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and mercury porosimetry for the purpose of studying the relationship between individual characteristics of natural minerals with the properties of MCCC. It was found that, to synthesize Cordierite, it is necessary to use a proportion of 23, 1.1, 30.9 and 45% of alumina, quartz, talc and bentonite, respectively, finally obtaining the  $\alpha$ -Cordierite phase.

**Key words:** cordierite, extrusion, formed ceramic materials, minerals.

## INTRODUCCIÓN

La cordierita es un aluminosilicato de magnesio clasificado como un cerámico refractario, que posee propiedades muy características como bajo coeficiente de expansión térmica, alta estabilidad química y térmica y baja constante dieléctrica [1] que hacen que este mineral sea ampliamente utilizado en la fabricación de aislantes, filtros, soportes catalíticos, pigmentos, esmaltes, materiales resistentes a la corrosión, materiales refractarios para la conformación de elementos de calentamiento en equipos de calefacción, hornos, intercambiadores de calor, resistencias, fusibles, entre otras aplicaciones [2,3].

La cordierita presenta como fórmula global molar

$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , con composición (en peso) de 13.8% MgO, 34.8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 51.4%  $\text{SiO}_2$  [4-6]. La abundancia de la cordierita como mineral es escasa, por lo que es comúnmente sintetizada a partir de diversas y económicas materias primas que contengan sílice, magnesia y alúmina en las proporciones adecuadas [4].

La Cordierita se sintetiza por lo general a partir de una reacción en estado sólido a temperaturas elevadas entre  $1340^\circ\text{C} - 1450^\circ\text{C}$  [5], sin embargo, existen vías de síntesis alternativas para la obtención de cordierita como lo son la ruta química de hidroxihidrogeles y síntesis hidrotermal, que proponen un tratamiento térmico menor y obtención de cordierita de alta pureza [1,2], pero aún son síntesis que no son utilizadas industrialmente.

En este sentido, el uso de minerales naturales de bajo costo, como lo son el cuarzo, alúmina, talco y arcillas, podrían ser utilizadas como materia prima para la síntesis de cordierita debido a su gran abundancia y disponibilidad, sin embargo, la obtención a partir de reacción en sólido presenta un alto costo energético, el cual se puede reducir con el uso de fundentes durante el tratamiento térmico, siendo el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  el más conocido [3,7,8].

Por otro lado, la cordierita puede ser sintetizada en forma de polvo o como conformados (pellets, aglomerados, monolitos, etc.), según sea su aplicación, siendo la estructura monolítica de tipo panal de abejas una de las más utilizadas ya que posee una estructura con poros bien definidos, una buena resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica y baja caída de presión [9], lo cual son propiedades muy relevantes al ser utilizada como soporte catalítico.

En el presente trabajo se muestra los resultados de la síntesis de Materiales Cerámicos Conformados de Cordierita (MCCC) utilizando minerales de bajo costo (alúmina, cuarzo, talco y bentonita), mediante reacción en sólido, con el uso de 10%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como fundente a una temperatura final de calcinación de  $1000^\circ\text{C}$ , con estructura de monolito tipo panal de abeja (con 57 celdas/pulg<sup>2</sup>) obtenido por medio de la

técnica de extrusión. Finalmente, los MCCC obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X y Porosimetría de Hg.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Materias Primas**

Los minerales utilizados como materia prima para el presente trabajo fueron adquiridos por diversas empresas que se nombran a continuación: la arcilla bentonita es procedente de depósitos ubicados en la provincia de San Juan, y fue proporcionado por la empresa Bentonitas Santa Gema; la alúmina fue proporcionada por la empresa Carbo San Luis y el cuarzo por la empresa Materiales San Luis S.R.L. Todas las materias primas fueron molidas y tamizadas hasta lograr un tamaño de partícula menor a 150  $\mu\text{m}$  (Tamiz ASTM malla 100) para garantizar la homogeneidad de la mezcla sólida en la etapa inicial de la obtención de los MCCC.

### **Técnicas de Caracterización**

El análisis de *Difracción de Rayos X* con el método de Polvo se realizó difractor de rayos X “Geigerflex” marca Rigaku, utilizando radiación de  $\text{CuK}\alpha$  y filtro  $\beta$  de Ni, con una intensidad de corriente de 10 mA y una tensión de 30 kV. Las condiciones de medición fueron: un barrido desde 3 hasta 80 ° de  $2\theta$ , con pasos de 0.02 °. La determinación de las fases presentes en cada material se realizó a partir de la base de datos de difracción de rayos X del software Match.

El análisis de *Fluorescencia de Rayos X* se realizó usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X PW1400 X-ray spectrometer marca Philips, donde las muestras en polvo se prepararon en forma de pastillas, la fuente de rayos X empleada fue un tubo de Rh que operó a 50 kV y 50 mA y los elementos analizados con este espectrómetro fueron: Fe, K, Ca, Ti, Si, Al, Mg y P, con sus respectivas curvas de calibración que tenían mínimo 5 patrones.

El *Análisis termogravimétrico* se utilizó un equipo SDT Q600 (TA

instruments), con un flujo de aire de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  y una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El análisis textural mediante *Porosimetría de Hg* se realizó en un equipo AUTOPORE-III marca Micromeritics, con una evacuación previa al análisis hasta  $30 \text{ }\mu\text{mHg}$  ( $0.4 \text{ Pa}$ ).

### Obtención de MCCC

Los MCCC fueron obtenidos por la técnica de extrusión, con los pasos que se enumeran en la Figura 1.

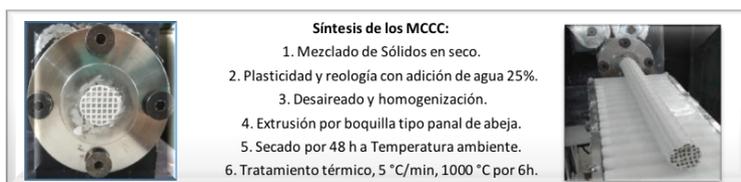


Figura 1. Síntesis de los MCCC

### Caracterización de los Materiales

Las materias primas fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X y Análisis Termogravimétrico, y los Materiales Cerámicos Conformados de Cordierita se caracterizaron por Difracción de Rayos X y Porosimetría de Hg.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3, se puede observar los difractogramas de las materias primas seleccionadas, con sus respectivas asignaciones mineralógicas de los principales picos, donde se evidencia la presencia de  $\alpha$ -alúmina (C: Corindón) y cuarzo (Q: Cuarzo) como únicas fases presentes en la alúmina y el cuarzo (parte izquierda de la Figura 2), respectivamente. En el caso de la arcilla bentonita (parte derecha de la Figura 2), se observa como fase mayoritaria a la M: Montmorillo-

nita Sódica, y como fases minerales minoritarias a la B: Beidelita, F: Feldespato y Q: Cuarzo. Finalmente, el difractograma del talco muestra la presencia de diferentes fases minerales de Mg, tales como T: Hidróxido de Silicato de Magnesio ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), A: Antigorita un Hidróxido de Silicato de Magnesio ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ), C: Clinocloro ( $Mg_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ ) y H: Hastingsita ( $((Ca, Na)_2(Fe, Mg)_5(Si, Al)_8O_{22}(OH)_2)$ ).

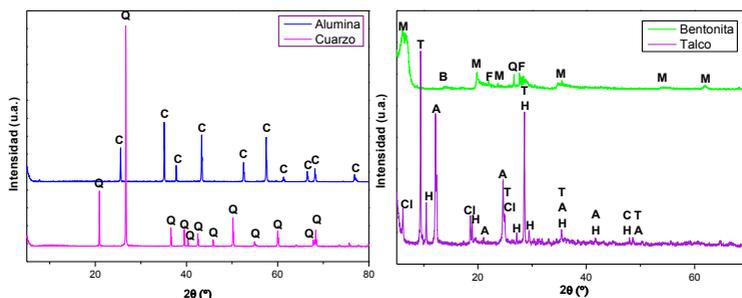


Figura 2. Difractogramas de Rayos X de las materias primas: alúmina y cuarzo (izquierda); y talco y bentonita (derecha). C: Corindón; Q: Cuarzo; M: Montmorillonita Sódica; B: Beidelita; F: Feldespato; T: Hidróxido de Silicato de Mg; A: Antigorita; Cl: Clinocloro; H: Hastingsita.

En la Figura 3 se observa las curvas de análisis termogravimétrico TGA (línea continua) con su respectiva derivada DTG (línea discontinua) de las materias primas, donde se puede observar que el mineral que presenta mayor pérdida por calcinación (a 1000 °C) es el talco con un 10.7%, seguido por la bentonita con una pérdida total de 9.3%, los cuales tienen tres pérdidas de peso, siendo la primera atribuida al agua fisisorbida en la superficie interior y exterior de la arcilla/talco aproximadamente a 50° C, la segunda pérdida de peso pertenece a una región comprendida entre 200 y 400 °C atribuida a la pérdida de agua interlamilar de la estructura de la bentonita/minerales de Mg y una tercera región se puede observar entre los 500 a 700 °C y es debido a

la deshidroxilación de la bentonita/minerales de Mg. En el caso de los minerales alúmina y cuarzo, la pérdida de peso es muy baja, siendo menor a 1.5%.

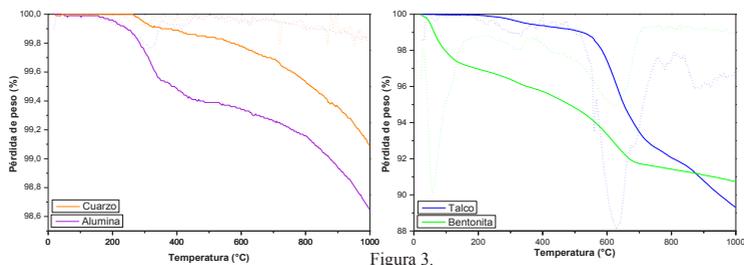


Figura 3. Análisis Termogravimétrico de las materias primas.

En la Tabla 1 se resumen los resultados de la composición química elemental de las materias primas obtenidas mediante Fluorescencia de Rayos X, donde se puede observar que el talco (fuente de Mg) tiene 22.3% de MgO y que además dicha materia prima junto con la bentonita serán la fuente de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos que serán balanceados (hasta la proporción que requiere para sintetizar cordierita) con cuarzo y alúmina, respectivamente.

Tabla 1. Composición química elemental (% en peso) de las materias primas expresada como óxidos

	TALCO 100	BENTONITA 100	ALUMINA 100	CUARZO 100
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	1.7	0.0	0.0
K <sub>2</sub> O	0.0	0.5	0.0	0.0
CaO	7.9	1.3	0.0	0.0
SiO <sub>2</sub>	54.8	60.2	0.0	99.1
TiO <sub>2</sub>	0.1	0.3	0.0	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.9	13.0	98.7	0.0
MgO	22.3	11.6	0.0	0.0
PPC*	10.7	9.3	1.3	0.9

\* PPC: Pérdidas por Calcinación tomadas a 1000 °C del análisis termogravimétrico

Con el fin de obtener una pasta cerámica (precursor de cordierita) con propiedades reológicas adecuadas y así pueda ser de fácil extrusión, se utilizó 45% de bentonita (por sus propiedades plásticas), para lo cual fue necesario mezclar con 30.9% de talco, 23% de alúmina y 1.1% de cuarzo, para así lograr la fórmula global molar de la cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). Adicionalmente, a la mezcla sólida anterior se agregó como fundente 10% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (agregado como  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), donde después de ser homogeneizado, se agregó agua destilada (aproximadamente un 25%) hasta obtener la pasta cerámica, la cual después de ser extruida y secada, fue calcinada a  $1000^\circ\text{C}$ , obteniéndose el MCCC mostrado dentro de la Figura 4 (lado derecho).

En el difractograma del MCCC mostrado en la Figura 4 (lado izquierdo) se puede observar que la señal predominante es la fase  $\alpha$ -cordierita y se puede observar los picos correspondientes al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , lo que corrobora que el óxido actuó como fundente en la síntesis ya que se obtuvo la fase deseada de cordierita a  $1000^\circ\text{C}$  como temperatura final de calcinación, por otro lado, se puede observar en la distribución de tamaño de poros (DTP) del MCCC (lado derecho de la Figura 4) que dicho monolito posee macroporos en el rango 6 a 10 de  $\mu\text{m}$ , lo cual les da propiedades interesantes para poder ser utilizados como soporte catalítico.

Caracterización  $\chi_{\text{PDC}}$  y  $\chi_{\text{PDC}}$  de minerales

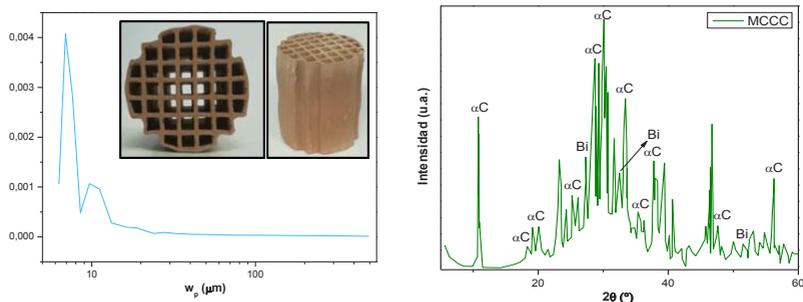


Figura 4. Difractograma del MCCC (izquierda). DTP del MCCC obtenida por intrusión de Hg (derecha). Fotos del MCCC (superior derecha)

## CONCLUSIONES

Se logró obtener Materiales Cerámicos Conformados de Cordierita a partir minerales naturales, los cuales fue sintetizados por medio de una reacción en estado sólido a baja temperatura utilizando como fundente al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Se encontró que la fase predominante de los MCCC es la  $\alpha$ -cordierita y que este monolito presenta macroporos menores a 10  $\mu\text{m}$ .

## BIBLOGRAFÍA

1. Díaz, A.I., *Síntesis y conformación de cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), para posibles aplicaciones como soporte catalítico*. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia (2007).
2. Álvarez Quintero K. *Síntesis de Cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia (2012).
3. Chowdhury, A., Maitra, S., Das, S., Sen, A., Samanta, G.K., Datta, P. *Synthesis, Properties and Applications of Cordierite Ceramics*. Inter-ceram 56 (2007) 18-22.
4. Hipediger, N. *Desarrollo y Aplicación en Cementos y Hormingones Refractarios*. Área Departamental Construcciones. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2007) 252.
5. Camerucci, M.A., *Desarrollo y Evaluación de Materiales Cerámicos de Cordierita y Cordierita-Mullita*. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina (1999).
6. Malaiskiene, J., Maciulaitis, R., Kicaite, A. *Dependence of ceramics physical/mechanical properties on chemical and mineralogical composition*. Construction and Building Materials, (2011). 3168-3174.
7. Djordjević, N. *Influence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  On Sintering and Crystalliza-*

*tion of Cordierite Ceramics*. Science of Sintering, 37 (2005) 189-197.

8. Bugaris, D. E., Zur Loye, H.C. *Materials Discovery by Flux Crystal Growth: Quaternary and Higher Order Oxides*. Angewandte Chemie, 51 (2012) 3780 – 3811.
9. Yao, J., Zeng, C., Zhanga, L., Xuaet, N., Vapor phase transport synthesis of SAPO-34 films on cordierite honeycombs. Materials Chemistry and Physics, 112 (2008) 637-640.

# Caracterización preliminar de desechos mineros de mina La Estancia, provincia de San Luis

## Preliminary characterization of mining wastes from La Estancia mine, San Luis province

Carolina Kanneman<sup>1</sup>  
M. Cecilia Gallard Esquivel<sup>2</sup>  
Ernesto Perino<sup>3</sup>  
Jorge González<sup>4</sup>  
Natalia J. Marchevsky<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Minería, FCFMyN, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, CP. 5700, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Geología, FCFMyN, Universidad Nacional de San Luis, Ejercito de Los Andes 950, CP. 5700, San Luis, Argentina.

<sup>3</sup>INQUISAL (CONICET-UNSL) - Área de Química Analítica, FQByF, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, CP. 5700, San Luis, Argentina.

<sup>4</sup>INTEQUI (CONICET-UNSL), Almirante Brown 1455, CP. 5700, San Luis, Argentina.

\*[nmarchevsky@unsl.edu.ar](mailto:nmarchevsky@unsl.edu.ar); [nmarchevsky@gmail.com](mailto:nmarchevsky@gmail.com)



## RESUMEN

La Estancia, es una antigua mina de oro y plomo, ubicada en el centro oeste de la Sierra de San Luis. La explotación de minerales en este lugar cesó a mediados del siglo XX. Desde entonces, yace a orillas de su planta concentradora una acumulación de desechos que se encuentran sin ningún tipo de contención; pudiendo constituir una fuente potencial de contaminación de aguas naturales y suelo del lugar.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar este material de desecho desde el punto de vista físico-químico y mineralógico. Se trabajó con una muestra compósito la cual fue cuarteada en sucesivas etapas hasta obtener fracciones de material suficiente para aplicar cada una de las técnicas: análisis granulométrico, análisis por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX). La mineralogía se estudió mediante microscopía óptica de luz reflejada.

El análisis químico reveló la presencia de Pb ( $> 1\%$ ), Zn (952 ppm), Fe (1,8%) y metales preciosos como Au (3,8 ppm) y Ag (60 ppm). La caracterización mineralógica cualitativa demostró la existencia de diversos sulfuros como galena, esfalerita, pirita y óxidos e hidróxidos de hierro en abundancia. Las fases mayoritarias de minerales pudieron ser contrastadas mediante DRX. Los resultados preliminares indican que este material podría ser un potencial generador de drenaje ácido, por lo que se recomienda profundizar los estudios en este sentido.

**Palabras Clave:** desechos mineros, relaves, caracterización.

## ABSTRACT

La Estancia, is an old gold and lead mine, located in the west center of Sierras de San Luis. The exploitation of minerals in this place ceased in the middle of the 20<sup>th</sup> century. Since then, mine tailings, without any type of containment, lies around its concentrator plant, thereby acting as a potential source of contamination of natural waters and soil of the place.

The objective of this work was to characterize this waste material from the physical-chemical and mineralogical point of view. A com-

posite sample from tailing was reduced by quartering until get suitable fraction of material to apply following techniques: granulometric analysis, Optical Emission Spectroscopy of Inductively Coupled Plasma (ICP-OES), X-Ray Fluorescence (FRX) and X-ray diffraction (XRD). The mineralogical characterization was carried out by optical microscopy of reflected light.

The chemical analysis revealed the presence of Pb (> 1%), Zn (952 ppm), Fe (1.8%) and precious metals such as Au (3.8 ppm) and Ag (60 ppm). The qualitative mineralogical characterization showed the existence of several sulfides such as galena, sphalerite, pyrite and iron oxides and hydroxides in abundance. The major phases of minerals were determined by XRD. Preliminary results indicate that this material could be a potential generator of acid drainage; therefore, further studies are recommended in this regard.

**Keywords:** mining waste, tailings, characterization.

## INTRODUCCIÓN

Mina La Estancia, se encuentra ubicada en el Cerro La Estancia del departamento Pringles de la Provincia de San Luis a 32°47' latitud S y 66°02' longitud O y 1500 msnm. Dista aproximadamente 60 km al NNE de la ciudad capital y 4,5 km al NE del pueblo La Carolina. La Estancia ha sido caracterizada como un yacimiento hidrotermal, donde se ha reconocido la presencia de importantes cantidades de minerales sulfurados como piritita, esfalerita, galena, marcasita, entre otros, además de oro y plata [1].

Inicialmente, la mina fue habilitada para la explotación de oro hacia fines del siglo XIX. A lo largo de su historia tuvo varios períodos intermitentes de trabajo, e incluso en diversas oportunidades se la intentó reactivar para el beneficio de minerales de plomo, hasta mediados del siglo XX, cuando cesaron definitivamente estos esfuerzos [1].

Hoy en día, se encuentran en el lugar diversos pasivos ambientales derivados de estas antiguas explotaciones. En cercanías de los vestigios de su planta concentradora es posible reconocer una acumulación de minerales molidos (relaves) que yace a escasos metros del arroyo La Estancia. Esta situación es riesgosa desde el punto de vista ambiental, dado que los relaves que contienen minerales sulfurados cuando son expuestos a condiciones ambientales (aire y agua) se oxidan rápi-

damente. La oxidación de piritita (frecuentemente sulfuro mayoritario) y de otros minerales sulfurados puede producir drenaje ácido de mina o de roca (DAM o DAR). Estos drenajes se caracterizan por presentar bajos valores de pH, lo que ocasiona la solubilidad y movilidad de metales [2, 3, 4]. Por tal motivo, los DAM son considerados una de las fuentes de contaminación más severas que produce la industria minera.

El objetivo de este trabajo es realizar la caracterización fisico-química y mineralógica de estos relaves. A partir de los resultados obtenidos, se espera poder contribuir en el conocimiento de las características que tiene este material a fin de poder discernir si los mismos han generado drenajes ácidos de minas (DAM), o bien, si aún son potencialmente peligrosos desde el punto de vista ambiental.

## TECNICAS EXPERIMENTALES

Diversas muestras fueron tomadas de zonas superficiales del relave, todas ellas se unificaron para constituir una muestra compósito de 8 kg aproximadamente. En el laboratorio, la muestra fue homogenizada y cuarteada en sucesivas etapas hasta obtener fracciones de material suficiente para aplicar cada una de las técnicas que se describen a continuación:

Análisis químico: se realizó una digestión total de la muestra y luego se determinaron las concentraciones de sus elementos mediante Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Este procedimiento fue realizado por personal de la empresa Alex Stewart, en la ciudad de Mendoza.

Análisis granulométrico: la curva de distribución granulométrica fue efectuada empleando tamices correspondientes a las mallas: 16, 20, 30, 40, 70, 140, 170, 200, todos ellos pertenecientes a la serie ASTM.

Fluorescencia de rayos X (FRX): las muestras se prepararon y analizaron de acuerdo a las condiciones descriptas en [5]. Las determinaciones fueron realizadas en un Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X (FRX) dispersivo en longitudes de onda; Marca Philips, modelo PW1400.

Difracción de rayos X (DRX): se realizó la identificación de fases cristalinas mayoritarias. Las determinaciones fueron realizadas en un Difractómetro de rayos X (DRX) Marca Rigaku, modelo Ultima IV.

Análisis mineralógico: Se efectuó mediante conteo modal de acuerdo a las propiedades ópticas descriptas en [6]. El conteo constó de un total de 1100 puntos efectuados bajo microscopía de luz transmitida y reflejada utilizando un microscopio hexaocular Leica DMR-XP. Mediante esta técnica se pudo determinar las especies minerales presentes tanto de mena como de ganga.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el análisis granulométrico del relave muestran que aproximadamente el 60% del material presenta un tamaño inferior a 0,1 mm (malla 170) y cerca del 30% es menor a 74 micrones (malla 200). La presencia de una importante proporción de partículas pequeñas supone al menos dos situaciones de riesgo ambiental: por un lado, éstas podrían ser arrastradas más fácilmente hacia zonas inundables (aguas abajo) y producir contaminación en áreas más extensas en comparación con las de mayor tamaño en un ambiente fluvial; y por el otro, que estas partículas tienen una relación superficie/volumen relativamente grande; esto hace que las mismas sean cinéticamente más propensas a oxidarse, y a liberar elementos contaminantes al medio, que las de mayor tamaño [7]. La figura 1 muestra la curva de distribución granulométrica obtenida para el relave de mina La Estancia.

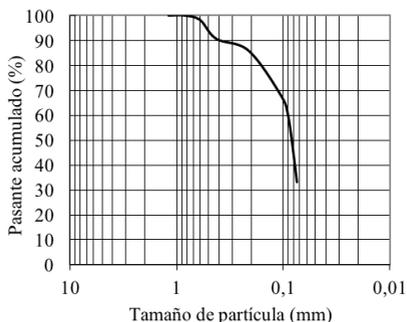


Figura 1. Curva de distribución granulométrica para el relave de mina La Estancia

La composición química de los relaves depende principalmente de la mineralogía del cuerpo mineralizado, de los procesos extractivos que se hayan utilizado para efectuar la separación económica de los metales, de la eficiencia de esta separación y del grado de meteorización ocasionado durante su almacenamiento [7]. En nuestro caso de estudio el análisis químico determinó la presencia de Pb (> 1%), Zn (952 ppm), Fe (1,84%), Cu (46 ppm), Cr (72 ppm), As (415 ppm), S (1,01%), Al (0,81%), Ca (0,15%), K (0,5%), Mg (0,05 %), Mn (51 ppm), Na (0,02%), P (199 ppm), Au (3,84 ppm) y Ag (60,1 ppm). Al efectuar un análisis comparativo de la composición química reportada para diez relaves de distintas partes del mundo se observa que varios elementos (Fe, Al, Ca, K, Mg, Mn, entre otros) resultan comunes y con cierta abundancia en la composición de relaves. También se pone de manifiesto que la composición química del relave de mina La Estancia se destaca por la abundante presencia de Pb, Ag y Au. Respecto de estos contenidos metálicos, sólo se encontraron valores similares de Pb en un relave en Grecia y de Ag en Virginia (USA). Si bien, la información reportada en literatura para el Au es bastante escasa; se halló que la concentración de este metal en La Estancia es muy superior (0,7 vs 3,8 ppm) a la encontrada en un sitio similar ubicado en San Luis de Potosí, México [7].

En cuanto al espectro cualitativo obtenidos mediante fluorescencia de rayos X se detectó la presencia de: Fe, Mn, K, Ti, Pb, As, Cu, Au, Zn, S, Si y Al. Entre los resultados más relevantes se destaca la importancia del K, el cual es coincidente con la génesis de la caolinita. Este es un mineral secundario cuyo origen puede estar asociado a las condiciones de oxidación experimentadas por los minerales acumulados en los relaves. Asimismo, los picos correspondientes a Pb y As podrían estar asociados a la presencia de escorodita y plumbojarosita (ambos minerales secundarios que presentan en su estructura Pb y As) [7]. Durante la formación de este tipo de minerales es frecuente que ciertos contaminantes (metales y metaloides) se alojen en la estructura de los mismos, o bien se adsorban sobre su superficie [8].

La figura 2 muestra el difractograma obtenido por DRX para el relave de mina La Estancia. Entre las fases cristalinas encontradas se observa la presencia de: azufre ( $S_8$ ), jarosita, cuarzo, plumbojarosita, montmorillonita y galena.

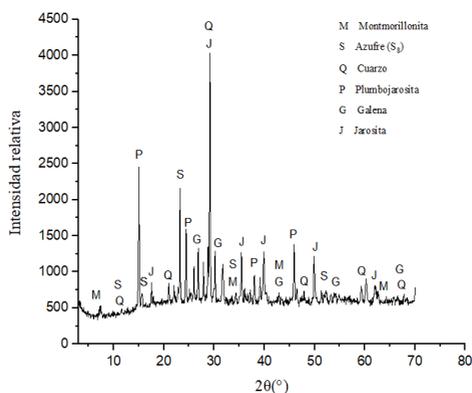


Figura 2. Análisis efectuado por DRX para el relave de mina La Estancia

La tabla 1 presenta los resultados obtenidos para el análisis mineralógico efectuado por conteo modal.

Tabla 1. Resultados obtenidos en el conteo modal de minerales presentes en el relave de mina La Estancia

Minerales	Puntos	Porcentajes
Huecos	247	22,46%
Caolinita	460	41,81%
Cuarzo	103	9,36%
Carbonato	68	6,18%
Muscovita	54	4,91%
Esfalerita	45	4,10%
Plagioclasa	29	2,64%
Anfiboles	24	2,18%
Feldespato potásico	14	1,27%
Galena	14	1,27%
Granate	12	1,09%
Sericita	7	0,65%
Hematita	6	0,54%
Pirita	6	0,54%
Anglesita-Cerusita	5	0,45%
Grafito	4	0,37%
Zircón	2	0,18%
Total	1100	100%

De acuerdo a estos resultados se evidencia la presencia de al menos dos grupos de minerales bien diferenciados que podrían resultar

de interés para el propósito de este trabajo: por un lado los minerales secundarios y por el otro los primarios (como los sulfuros).

La pirita, mineral sumamente abundante en este depósito según [1], al ser oxidada por su exposición a la meteorización produce drenaje ácido de mina o roca (DAM o DAR). Los DAM se caracterizan por presentar bajos valores de pH, lo que origina la solubilidad y movilidad de metales [2, 3, 4]. Luego, al producirse variaciones en las condiciones de pH y/o de potencial de óxido-reducción en estos sistemas puede ocurrir la precipitación del Fe y de otros metales dando origen a minerales secundarios. La ocurrencia de estos procesos podría explicar la presencia de los minerales secundarios detectados en este trabajo. Asimismo, algunos reportes dan cuenta que ciertos minerales secundarios se originan justamente a partir de las reacciones de oxidación que ocurren en los depósitos de desechos mineros, e incluyen la formación de minerales que contienen sulfato (como el yeso), oxohidróxidos de Fe(III), como la goethita e hidróxidos hidratados como la jarosita [3, 8, 9]. Asimismo, cabe mencionar la detección de azufre ( $S_8$ ) en el espectro de DRX. Este compuesto resulta de la disolución de minerales sulfurados, el cual tiende a acumularse, como producto de reacción sólido, en estos sistemas si no hay un mecanismo que permita su oxidación a sulfato, tal como la acción de microorganismos específicos [10].

En cuanto a los minerales primarios se encontró que el contenido de sulfuros en el relave de mina La Estancia (5,9%) es superior a los reportados en trabajos similares: mina La Concordia (entre 0,9 y 2,2%) [9], distrito minero de Touiref en el noroeste de Túnez (menor a 2,4%) [4]. La presencia de pirita en las muestras estudiadas da cuenta que aún podría ser viable su oxidación y consecuente generación de drenaje ácido. No obstante, la detección de carbonatos en el análisis mineralógico podría contribuir a contrarrestar efectos perjudiciales hacia el medioambiente circundante.

## CONCLUSIONES

Las técnicas físico-químicas y mineralógicas aplicadas a la caracterización del relave de mina La Estancia permitieron detectar la presencia de metales y metaloides algunos en cantidades muy significativas (concentración de Pb >1%). El análisis granulométrico sugiere que la muestra analizada contiene una proporción importante de partí-

culas con tamaño inferior a 0,1 mm, las cuales podrían ser fácilmente transportadas aguas abajo en este ambiente fluvial. Asimismo, se encontraron minerales primarios (sulfuros) y secundarios (conteniendo sulfato, carbonato, oxo-hidróxidos de Fe(III), e hidróxidos hidratados) en este ambiente. La génesis de algunos minerales secundarios podría haber estado asociada a procesos de oxidación de sulfuros, solubilización y movilización de metales y precipitación. La presencia de pirita en el relave podría generar aguas ácidas, aunque los carbonatos encontrados permitirían compensar en parte efectos nocivos hacia el medioambiente. Para evaluar este alcance sería conveniente profundizar los estudios en laboratorio para establecer el poder de neutralización que podrían aportar estos minerales.

## REFERENCIAS

1. M. F. M. Zavalía, M. A. Galliski. "Mineralogía y paragénesis de La Estancia, un depósito epitermal de la Sierra de San Luis". *Información Tecnológica*. 39, 39-47. 1994.
2. H. Bouzazhah, M. Benzaazoua, B. Bussiere, B. Plante. "Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests". *Mine Water and the Environment*. 33, 54-65. 2014.
3. D. K. Nordstrom, D. W. Blowes, C. J. Ptacek. "Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update". *Applied Geochemistry*. 57, 3-16. 2015.
4. M. A. Othmani, F. Souissi, H. Bouzazhah, B. Bussière, E. F. Da Silva, M. Benzaazoua. "The flotation tailings of the former Pb-Zn mine of Touiref (NW Tunisia): mineralogy, mine drainage prediction, base-metal speciation assessment and geochemical modeling". *Environmental Science and Pollution Research*. 22, 2877-2890. 2015.
5. E. Perino, L. D. Martínez, J. A. Gásquez, J. D'Angelo, M. A. Galliski. "Control de la selección, separación y limpieza de minerales utilizados como guía de prospección geoquímica, mediante análisis por FRX". *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X*. 10, 113-117, 2000.
6. P. G. Spry, B. L. Gedlinske. "Tables for the determination of common opaque minerals". *Economic Geology Publishing*, 1987.

7. D. Kossoff, W. E. Dubbin, M. Alfredsson, S. J. Edwards, M. G. Macklin, K. A. Hudson-Edwards. “Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation”. *Applied Geochemistry*. 51, 229-245. 2014.
8. J. A. Galhardi, D. M. Bonotto. “Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern Brazil”. *Environmental Science and Pollution Research*. 23, 18911-18927. 2016.
9. A. Kirschbaum, J. Murray, M. Arnosio, R. Tonda, L Cacciabue. “Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales”. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 29, 248-264. 2012.
10. M. Vera, A. Schippers, W. Sand. “Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A”. *Applied microbiology and biotechnology*. 97, 7529-7541. 2013.

# Métodos de concentración gravitacional, flotación y lixiviación de minerales sulfurados de Minas Capillitas

Barrionuevo Gabriel A  
Vega Diego H  
Barros José María  
Micone Rodolfo  
Herrera Nicolás  
Toledo Jonathan

---

Facultad de Tecnología y Cs. As.-Universidad Nacional de Catamarca-Maximio  
Victoria 55, gabriel\_abc@hotmail.com



## RESUMEN

**M**inas Capillitas, es una mina que se viene explotando desde hace más de 100 años, antiguamente por el cobre y actualmente por la rodocrosita. El mineral es un sulfuro complejo difícil de tratar metalúrgicamente y obtener un concentrado comercializable. Actualmente, Minas Capillitas, tiene unas escombreras con una cantidad de mineral estimado (por diferentes cubicaciones) de 405000 tn. La ley promedio de este mineral es 5 g/t de oro. En el presente trabajo se sacó muestra de una escombrera que tiene 33750 tn, y ley de oro de 12 gr/tn. La granulometría para flotación -100#, para mesa +60# y -60#.

Se trabajó con este mineral, y se hicieron ensayos en mesa sacudidora, lixiviación en frasco y flotación. Las mejores leyes se obtuvieron con la mesa sacudidora, llegando a tener un concentrado con ley de 40 g/t de oro. Con la flotación la ley de concentrado llegó a 20 g/t de oro. En el caso de la lixiviación el concentrado tuvo una ley de 2,7 ppm.

El ensayo de flotación se combinó con la lixiviación. Se flotó y a las colas de la flotación, se las lixivió. La recuperación con la flotación fue de 45,7%, la recuperación con la lixiviación, de las colas de la flotación fue 40%. La recuperación total combinada flotación y lixiviación alcanzó el 63%.

El objetivo del trabajo, es ver si a los sulfuros, que tienen muy buenas leyes de oro, y se encuentran como relleno, se los puede tratar en mesa sacudidora, al menos, y/o combinar con otro método; y obtener un concentrado preliminar que se pueda comercializar. Esto podría colaborar como ingreso extra para continuidad operacional y fuente laboral de Minas Capillitas.

**Palabras Claves:** flotación, lixiviación, ensayos

## **BOTTLE LEACH OF COMPLEX SULFUR MINAS CAPILLITAS**

### **ABSTRACT**

Minas Capillitas is a mine that has been exploited for more than 100 years, formerly for copper and currently for rhodochrosite. The mineral is a complex sulfur, difficult to treat metallurgically and obtain a marketable concentrate. Currently, Minas Capillitas, has stocks with an estimated amount of ore (according to estimation of cubic capacity) of 405,000 t. The average grade of this mineral is 5 g/t of gold. For this report, a sample was taken from a stock that has 33750 t, and a gold grade of 12 g/t. The granulometry for flotation -100#, for table + 60# and -60#.

Tests with this mineral were made on shaking table, leaching in flask and flotation. The best grades were obtained with the shaking table, getting a concentrate with a grade of 40 g/t of gold. With the flotation, the concentrate grade reached 20 g/t of gold. In the case of leaching, the concentrate had a grade of 2,7 ppm.

The flotation test was combined with leaching. The flotation was done and the tails were leached. The recovery with flotation was 45.7%. The recovery with leaching, from the flotation tails was 40%. Total combined flotation and leaching recovery reached 63%.

The goal of the test is to see if the sulphides, which have very good gold grades, and are found as fillers, can be treated at a shaking table, and / or combined with another method; and obtain a preliminary concentrate that can be marketed. This could contribute as extra income for operational continuity and job source for Minas Capillitas.

**Key words:** flotation, leaching, essays.

### **INTRODUCCIÓN**

El mineral de minas Capillitas es un sulfuro complejo muy difícil

de tratar metalúrgicamente y obtener un concentrado comercializable. Anteriormente, se hicieron proyectos de investigación [1], y ensayos de flotación [2], por separado, no combinaron los procesos de concentración. Siempre con el objetivo de encontrar un producto comercializable. Los estudios anteriores consiguieron resultados parciales, que no fueron puesto en práctica por diferentes razones; una de ellas económica, y por otro lado, por falta de continuidad en los ensayos. Los métodos de concentración ensayados fueron tostación y lixiviación, a escala laboratorio y flotación.

El objetivo de este trabajo, es realizar un ensayo en mesa sacudidora y luego combinar los métodos de concentración por flotación y lixiviación con cianuro de las colas de la flotación. Se evaluará la ley de oro en los concentrados que se obtengan; la misión japonesa, hizo ensayos de flotaciones globales; para obtener concentrados de sulfuros, y allí como subproducto se obtenía el oro. En este caso, lo que se pretende es flotar para extraer los sulfuros en el concentrado, y a la cola de la flotación, que tendría menor cantidad de cianidas, lixiviarla con cianuro. También se utilizará mineral fresco, para tratarlo en la mesa sacudidora. El motivo de este paso es evaluar cuánto oro se puede concentrar directamente con la mesa; si es una cantidad que puede llegar a ser económica, se evitaría flotar y lixiviar, con las ventajas que significa no utilizar estos métodos de concentración.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

Los ensayos se hicieron con muestras obtenidas de una escombrera, la cual tiene un tonelaje estimado de 33.000 t.

### **Muestra para Flotación**

Se partió de una muestra previamente molida de 5,1 kg, -#100, de la cual se usó para flotación 4,540 kg.

Se usaron 550g de muestra para realizar un análisis granulométrico, el p80 fue 0,14 mm. 470 g de muestra se usaron para determinar

ley de cabeza.

### Muestra para Mesa

La muestra para mesa, se dividió en dos, +60# y -60#. Se obtuvieron 15,980kg +60 y 8,480kg -60.

Tabla 1. Determinación P<sub>80</sub>

Malla	Micrones	Peso (gr)	Retenido (%)	Retenido ac.(%)	Pasante (%)	P80
100	149	122,2	16,29	16,29	100	131,0
140	105	244,9	32,65	48,94	51,06	
170	88	200,0	26,66	75,60	24,40	
200	74	140,5	18,74	94,33	5,67	
-200		42,5	5,67	100,00	0,00	
		750,0	249			

### Clasificación Hidráulica

Para eliminar los finos presentes, a las muestras de +60 y -60 se les hizo una clasificación hidráulica.

- En primer lugar, se pasaron 15,980 kg de la muestra [-14, +60], se obtuvo dos calificaciones denominadas CH1 y CH2. La CH2 resultó con menos cantidad de muestra y mayor presencia de lamas respecto a la CH1.

- A continuación, se pasaron 8,480 kg de muestra -60, obteniéndose así de igual manera CH1 y CH2. Debido a que es un material más fino se cuenta con mayor presencia de partículas livianas que la muestra de +60.

Se tomaron pequeñas muestras en vidrio reloj para ser observadas en lupa, en la CH1 predominan partículas doradas brillantes con presencia de cuarzo, y en la CH2 se vio partículas regulares, doradas y brillantes y muy poca cantidad de cuarzo.

Se sacó muestra de la CH1, tanto de +60 como de -60 respectivamente, para determinación de ley de cabeza. De la CH2 no se tomó muestra ya que era poca cantidad.

## **Mesa Vibratoria**

### **Ensayo I (Muestra +#60)**

Se pasó por la mesa la CH1 +#60 en primer lugar. Se inició con una inclinación de 1°. Inicialmente se fue modificando la inclinación de la mesa hasta alcanzar la más adecuada, se comenzó con 1 grado y finalmente se realizó el ensayo con 2,7 grados de inclinación. También se fue regulando la cantidad de agua de alimentación y la de lavado, hasta alcanzar un valor que mostrara separación entre el concentrado y las medianías/colas.

### **Ensayo II (Muestra -#60)**

Se pasa por mesa la muestra de CH1 -#60. Se parte con la misma inclinación del ensayo anterior 2,7°, debido a una mayor cantidad de finos se cambia la inclinación a 1,8° y se disminuye la cantidad de agua en el sector de separación para minimizar el arrastre del material que se dirigía al concentrado. Bajo estas condiciones se nota una mejoría en la separación de colas y medianías. El concentrado tiene un color dorado y gris, mientras que las medianías presentan un color similar pero más claro.

En la siguiente tabla se muestran los resultados conseguidos:

## **Flotación**

### **Ensayo I**

Para este ensayo se utiliza 2,28 kg de muestra -#100, en una celda de 10 litros. El porcentaje de sólido en peso fue de 20, y densidad de mineral de 2,7 kg/L.

Se usa colector MX-5160, la dosificación fue de 70 g/t y el espumante DOW 1012, con igual dosificación que el colector.

Los cálculos realizados fueron los siguientes:

## Procedimiento

Condiciones del ensayo:

- RPM = 1200
- Colector y espumante = 70 g/t
- pH = 10
- % de sólido en peso = 20
- Tiempo de acondicionamiento = 5 minutos
- Tiempo de flotación = 7 minutos

Inicialmente se flota 5 minutos a 1200 rpm, luego se aumenta la velocidad de rotación a 1800 y se aumenta el volumen de espuma, con esta última velocidad se flotó 2 minutos.

## Ensayo II

Para este ensayo se utiliza 1,5 kg de muestra -#100, y el porcentaje de sólido en peso se bajó a 17 % .

Con una concentración de colector (MX-5160) y de espumante (DOW 1012) de 100 g/t los dos.

Condiciones del ensayo:

- RPM = 1300
- Colector y espumante = 100 g/t
- pH = 11
- % de sólidos en peso = 17
- Tiempo de acondicionamiento = 5 minutos
- Tiempo de flotación = 7 minutos

## Procedimiento

El procedimiento utilizado en este ensayo fue similar al anterior, pero partiendo de 1300 rpm, con un pH de 11, ya que en el ensayo anterior se comprobó que las rpm era el motivo de la baja cantidad de espuma. Las espumas eran de tamaño pequeño y se podía observar

que se dificultaba la elevación de las mismas.

Tabla 2. Ensayo N° 1 y N° 2

Espumante	Colector	dens. Pulpa	tiempo Ac.	Tiempo flot	p80	pH	Masas	vol. Pulpa	% sp	RPM	
										Acond	Flot
g/t	g/t	kg/L	min	min	mm		kg	L			
70	70	1,14	5	7	0,14	10	2,28	10	20	1200	1800

### Lixiviación en frascos

Se lixivia en frascos la cola de la flotación. El objetivo de esto era ver la posibilidad de lixiviar mineral al cual se le había extraído sulfuros con la flotación.

Se cuenta en total para lixiviar 1240g de material. Como parámetros de la lixiviación se tendrá 50 % de sólido en peso y una concentración de cianuro de 2000ppm.

Se lixivió durante dos días, sacando muestras cada 12 hs, para hacer cinética. El volumen de solución que se extraía para lectura de ley, no era fijo, era variable, ya que se sacaban 150 cc de pulpa y luego se filtraba. Una vez determinado el volumen, este se reponía con agua y cal.

A continuación, se muestra la tabla y el gráfico con los valores obtenidos.

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la siguiente tabla se pueden ver los resultados de los ensayos en mesa sacudidora

Tabla 3. Resultados del ensayo en mesa

Ensayo	Granulometría	Clase Hidráulica	Inclinación (grados)	Ley Au	Ley Au	Leu Au
				Cabeza (g/t)	Concentrado (g/t)	Cola (g/t)
1	-14+60#	1	2,7	8,4	8,4	7,43
2	-60#	1	1,8	11,23	40,18	8,57

La tabla 3, muestra que en el primer ensayo no se tuvo prácticamente ninguna concentración; mientras que en el ensayo 2 se obtuvo un concentrado con buena ley de oro. Estos ensayos son preliminares, pero muestran que se puede conseguir un concentrado con buena ley de oro tratando en mesa sacudidora el materia de dicha escombrera.

La tabla 4, muestra las condiciones y resultados obtenidos de los ensayos de flotación. Se puede ver que en los dos ensayos, se obtuvieron concentrados con una interesante ley de oro, si bien menor al obtenido en el ensayo 2 de la mesa sacudidora.

Tabla 4. Ensayos de Flotación.

Ensayo	Peso Min. kg	δ min	P80 mm	%sp	Vol. Pulpa lts	pH	RPM		colector g/t	espumante g/T	tiempo acond. min	tiempo flot. min	Ley								
							Acond.	Flot.					Cabeza			Concentrado			Cola		
													Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu (g/t)	Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu (g/t)	Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu (g/t)
1	2,28	2,7	0,14	20	10	10	1200	1800	70	70	5	7	10,37	408	0,5	16,91	545	0,63	8,7	311	0,49
2	1,5	2,7	0,14	17	8	11	1300	1300	100	100	5	5	10,37	408	0,5	20,53	-	-	10,3	359	0,48

En la tabla 5 y la figura 1, se muestran los resultados de la lixiviación en frasco con cianuro. Todos estos son ensayos preliminares.

Tabla 5. Ensayos de lixiviación en frascos.

tiempo (h)	ley Au (ppm)	fino Au (mg)	Fino Acum	R%
0	0	0	0	0
12	2,05	2,747	2,747	24,615
24	2,7	1,6	4,347	38,952
36	2,1	0,23	4,577	41,013
48	2,1	0	4,577	41,013

El fino acumulado, está expresado en mg.

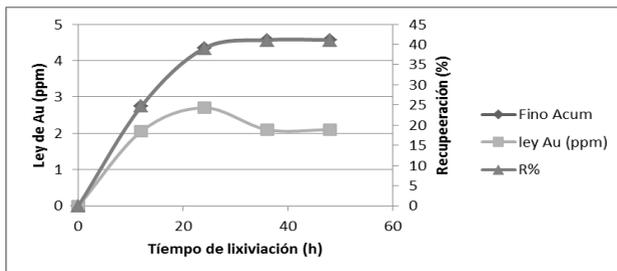


Figura 1. Valores de la lixiviación en Frascos.

## CONCLUSIONES

- Utilizando la mesa sacudidora, se pueden obtener concentrados con buenas leyes de oro.
- La flotación da concentrado con leyes de oro menores que la mesa sacudidora, pero se tienen colas con menor cantidad de sulfuros cianicidas, que se pueden lixiviar con cianuro, en una segunda etapa.
- Combinando la recuperación por flotación y lixiviación de las colas de flotación con cianuro, se obtuvo una recuperación de oro de 63%.
- Se debe continuar con los ensayos para ajustar más las variables, para ver de obtener un concentrado comercializable.
- Esto permitiría tratar los sulfuros que se encuentran como relleno en interior mina.
- En forma cualitativa, se observó que la flotación elimina cierta cantidad de cianicidas, ya que se lixivió un muestra sin flotar, y el consumo de cianuro fue elevadísimo.

## REFERENCIAS

1. Proyecto de investigación Tostación de sulfuros complejos de Minas capillitas, año 1983, Ervin A. Petek
2. Ensayos de Flotación de la misión japonesa J.I.C.A.
3. Manual de productos Químicos para Minería, CYANAMID
4. Teoría e Práctica do Tratamento de Minerios, Arthur Pinto Chaves
5. Tecnología de procesamiento de minerales, PhD B.A. WILLIS

Caracterización de minerales  
refractarios de oro

Characterization of gold  
refractory minerals

Vanesa Bazan<sup>1</sup>  
Rodolfo Lara<sup>2</sup>  
Elena Brandalez<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup>CONICET. Instituto de Investigaciones Mineras. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador 1109 (O), San Juan, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Mineras. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador 1109 (O), San Juan, Argentina

<sup>3</sup>Universidad Tecnológica Nacional-FRSN-Colón 332-San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

Contacto: [bazan@unsj.edu.ar](mailto:bazan@unsj.edu.ar)



## RESUMEN

Los minerales refractarios de oro son aquellos en los cuales el metal no es recuperable por concentración gravimétrica básica o por lixiviación simple. Son considerados materiales refractarios los que, por medio de procesos de cianuración, brindan una recuperación inferior al 75% del metal. Los minerales que acompañan al elemento metálico y le confieren esa característica de refractario son por lo general: arsenopirita, pirita y material carbonáceo, en los cuales se detectan partículas muy finas de oro encerradas en los mismos.

El tratamiento de este tipo de minerales conlleva a operaciones de sobre-molienda con incremento en el consumo energético y a operaciones de lixiviación con mayor consumo de cianuro y mercurio, con lo cual se exceden grandemente los límites de contaminación de aguas y suelos.

El principal objetivo de este trabajo es examinar cómo las fases minerales presentes en los sulfuros polimetálicos modifican los mecanismos de oxidación de los principales minerales acompañantes de la minería del oro, algunos de ellos fuente de otros metales base (Cu, Pb, Ag, Ni, Co).

Este objetivo se alcanzará estudiando las fases minerales presentes, mediante técnicas analíticas mineralógicas, químicas y térmicas, que permitan evaluar el comportamiento de las fases presentes.

Observándose la clara presencia de minerales que afectan la recuperación de los metales nobles, como es el caso de As, S, Fe, Cu en diferentes fases y por diferentes metodologías así también la forma que se encuentra el oro encapsulado en los mismos minerales.

**Palabras Clave:** caracterizaciones minerales, minerales refractarios, oro.

## ABSTRACT

Gold refractory minerals are those in which the metal is not recoverable by basic gravimetric concentration or by simple leaching. Refractory materials are those that, by means of cyanidation processes, provide a recovery of less than 75% of the metal. The minerals that accompany the metallic element and give it that characteristic of refractory are usually: arsenopyrite, pyrite and carbonaceous material, in which very fine particles of gold enclosed in them are detected.

The treatment of this type of minerals leads to over-grinding operations with increased energy consumption and leaching operations with increased cyanide and mercury consumption, which greatly exceed the limits of water and soil contamination.

The main objective of this work is to examine how the mineral phases present in the polymetallic sulphides modify the oxidation mechanisms of the main minerals accompanying gold mining, some of them source of other base metals (Cu, Pb, Ag, Ni, Co).

This objective will be achieved by studying the present mineral phases, through mineralogical, chemical and thermal analytical techniques, which allow to evaluate the behavior of the present phases.

Observing the clear presence of minerals that affect the recovery of noble metals, as is the case of As, S, Fe, Cu in different phases and by different methodologies so also the shape found gold encapsulated in the same minerals.

**Keywords:** mineral characterization, refractory minerals, gold.

## INTRODUCCIÓN

El proceso de extracción de oro mediante cianuración tiene su arraigo en: a) su bajo costo operativo y b) la selectividad que presenta el cianuro por el elemento. Sin embargo, existen minerales que no permiten la extracción de los metales nobles, lo que ha dado origen en

a investigación durante los últimos años, donde se ha generado un creciente interés por desarrollar nuevos procesos para la recuperación de este metal, tanto en menas de baja ley como aquellos que tienen una naturaleza refractaria (1).

Muchos de los minerales de oro y plata son refractarios a los procesos convencionales de extracción, esto se puede deber a:

- encapsulamiento físico, el oro está rodeado de un mineral llamado ganga o de minerales sulfurados lo cual impide la liberación del mismo;

- superficie química, el oro puede estar con minerales que exigen alto dosaje de oxígeno, cianuro o cal, por ejemplo, pirrotita, marcasita, enargita y arsenopirita;

- preg-robbing, el oro puede estar vinculados con carbón orgánico o materia carbonácea, la cual absorbe el complejo cianuro-oro;

- cinética de lixiviación: el oro está asociado a minerales que tiene una lixiviación lenta.

En las últimas décadas del siglo pasado se realizaron grandes esfuerzos al tratamiento de minerales que no era posible someter a cianuración sin alguna forma de tratamiento previo. El pre tratamiento de las llamadas menas refractarias está más generalmente orientado a la liberación del oro encapsulado en partículas de sulfuro (siendo la pirita la matriz más corriente en el oro refractario), ya sea, físicamente, por molido, o bien, químicamente, por oxidación de los minerales sulfurados(1, 2).

La caracterización estructural y química de los constituyentes presentes en las menas refractarias es una herramienta fundamental a la hora de determinar cuál es el fenómeno de retención del oro en el mineral, ya que, al estar atrapado en la matriz, no puede ser liberado. Una vez determinada su caracterización se puede proponer un mecanismo apto para aumentar el grado de liberación de los metales deseados.

## **METODOLOGIA EXPERIMENTAL.**

Se analizó una muestra con problemas de recuperación de oro y plata denominada M2, que en un proceso de lixiviación con cianuro, mostró una recuperación alrededor del 40% y a efectos de determinar los posibles tratamientos a aplicar se realizó un exhaustivo análisis microestructural del mineral.

Se llevó a cabo la caracterización química y mineralógica de la muestra con el fin de identificar la problemática de extracción y para ello se aplicaron las siguientes técnicas

### **1- Caracterización mineralógica**

Consta de una microscopia óptica a través de una lupa espectro-pica, microscópico óptico, microscopio electrónico y análisis EDAX y difracción por rayos X, además como complemento se realizó un análisis de la muestra por QEMSCAN.

El QEMSCAN puede proporcionar: mapas de partículas; análisis de textura cerrado y liberado; ensayo químico por tamaños y por minerales; capacidades de rastreo y búsqueda de trazas de mineral; el tamaño de granos y partículas; el factor de forma; el tipo de partícula; y la proporción de las especies minerales presentes.

### **2-Análisis del comportamiento térmico.**

Para estudiar el comportamiento térmico de la muestra se utilizaron de técnicas tradicionales estándar, como TGA, DTA.

### **3-Análisis químicos.**

Para la evaluación del contenido de oro se empleó la técnica de “fire assay” con posterior digestión ácida del doré. La determinación de plata se llevó a cabo por absorción atómica con llama, sobre otra porción de la muestra, que fue disuelta con ácidos. La concentración de los demás elementos que acompañana a los metales nobles, se realizó por Plasma Óptico Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Para la

determinación de la posible presencia de materia carbonosa se aplicó el método de Walkley & Black.

## DISCUSIONES Y RESULTADOS

### Análisis de la caracterización mineralógica.

El estudio estructural de la muestra M2, se inicia mediante microscopía óptica. Se identifican las diferentes partículas correspondientes a la muestra que se hallan dispersas en una matriz de resina. Las partículas presentan morfología irregular y se verifica la presencia de diferentes fases en el interior de las mismas. En la Figura 1, se pueden observar las partículas más abundantes presentes en la muestra.

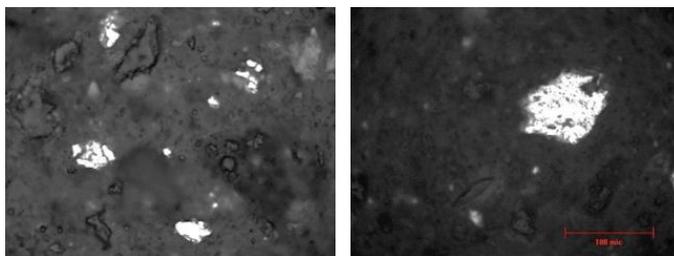


Figura 1. Partículas de sulfuros complejos identificadas en la muestra M2.

Para poder completar el estudio y determinar la composición química semicuantitativa de las fases presentes en las partículas de la muestra se recurre a la microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 2, se presenta a modo de ejemplo una imagen donde se puede corroborar la presencia de partículas de arsenopirita presentes en la muestra. Esto se corrobora a partir de la distribución de los elementos S, Cu y As obtenida mediante mapeos. Finalmente se presenta una imagen que contempla la composición de todos los elementos observados en este caso.

Como complemento de las observaciones se realiza una observación de la composición mineralógica de cada partícula utilizando la herramienta de QEMSCAN llamada PMA, que permite obtener el

análisis mineralógico partícula a partícula que se muestra en Figura 3.

Se puede distinguir la presencia de minerales sulfurados asociados al hierro con compuestos mayoritarios de asociación de sulfuros de cobre y la presencia destacada de la arsenopirita, una matriz compuesta de ganga de cuarzo en otros minerales lo cual impide la recuperación de los metales deseados, en la distribución de partículas se ha observa partículas en el rango de medición de 325  $\mu\text{m}$  en donde se pueden distinguir la asociación de minerales de arsenopirita por lo que se asume la inclusión de oro dentro de las mismas. (Figura 4)

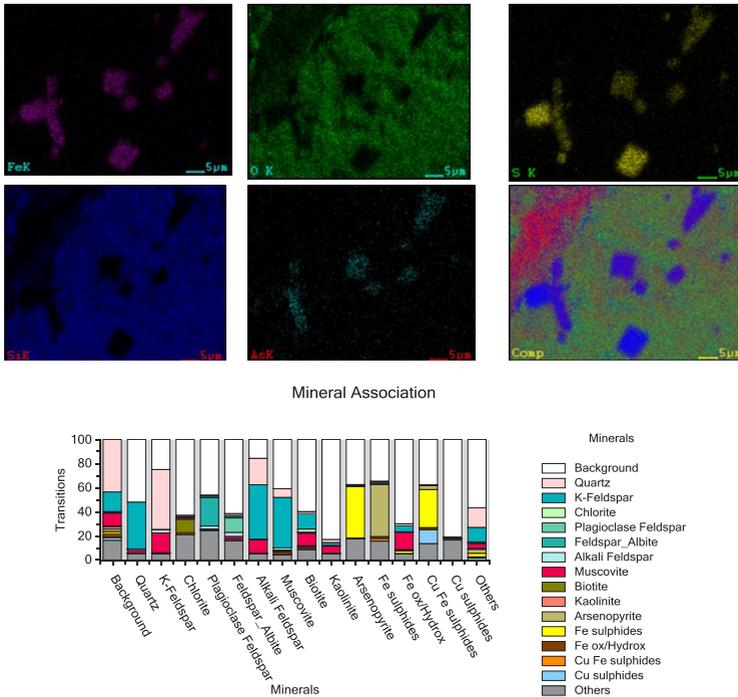


Figura 3. Composición Mineralógica M2 mediante QEMSCAN

### Análisis del comportamiento térmico

La curva de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TG), Figura 5, correspondiente a la curva de análisis térmico diferencial, pone en evidencia la presencia de un pico exotérmico a  $T= 511\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este hecho resulta consistente con posible oxidación exotérmica de la pirita y arsenopirita.

Además, se verifica en la curva termogravimétrica (Figura 6) que se evidencia una pérdida de masa de 3,5%, registrada a la misma temperatura en la curva termogravimétrica. Este comportamiento puede interpretarse como correspondiente a la eliminación de As y S de la pirita y arsenopirita (3, 4).

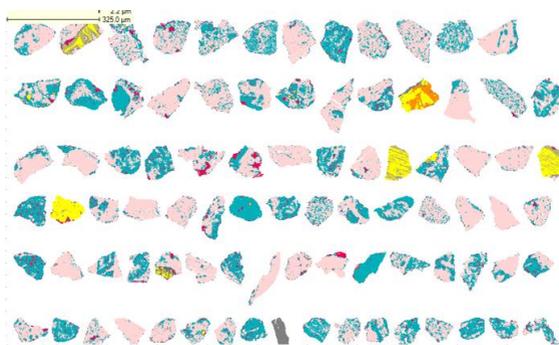


Figura 4. Distribución de partículas minerales según tamaño

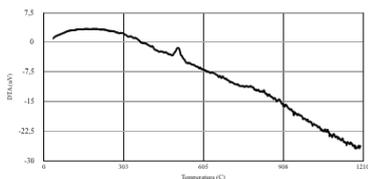


Figura 5. Curva de Análisis Térmico Diferencial (DTA) muestra M2.

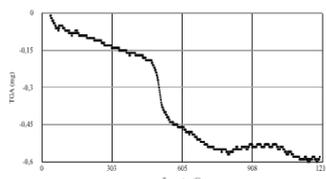


Figura 6. Curva TGA muestra M2

### Análisis de la caracterización química.

La cuantificación del contenido de oro y plata y demás elementos

presentes en la muestra, se presentan en la Tabla 1, por las metodologías explicitadas “*ut supra*”

Tabla 1. Composición Química de la Muestra M2.

MUESTRA M2					
<b>Ag g/t</b>	<b>140,59</b>	Cr µg/g	121	Mn µg/g	15
Al µg/g	6092	Cu µg/g	475	Na µg/g	710
As µg/g	<b>13370</b>	Fe µg/g	<b>21860</b>	Ni µg/g	8,3
<b>Au g/t</b>	<b>9,00</b>	Ga µg/g	29,3	Pb µg/g	36,7
Ba µg/g	52,4	K µg/g	4073	S µg/g	17920
Ca µg/g	1197	Li µg/g	42,2	Sr µg/g	16
Cd µg/g	203	Mg µg/g	337,4	Zn µg/g	59,8

## CONCLUSION.

La valiosa información que presenta la caracterización es clave, no sólo para el desarrollo de procesos alternativos sino también para la toma de decisiones de cara al momento de accionar, respecto al diseño del proceso metalúrgico a escala piloto o industrial.

Según las observaciones realizadas se ha detectado que este mineral refractario es principalmente sufurado, y se detectan especies como arsenopirita y pirita por lo que para obtener un mayor grado de liberación, se deberá realizar una oxidación de la partícula permitiendo a su vez una fracturación de las partículas de menor tamaño.

De acuerdo con la información obtenida y en base a la bibliografía, se propone el uso de tratamiento con radiación con microondas, ya que se ha encontrado que éste pretratamiento de minerales auríferos, ha permitido recuperar el 81% del oro, comparado con un 37% recuperado tradicionalmente (5, 6).

Estudios en los cuales, se ha encontrado que los carbones y los sulfuros metálicos, son bastante susceptibles ante las microondas, y estos pueden tener un calentamiento rápido y selectivo. Además, también se encuentra que para el caso particular de la pirita, la máxima temperatura alcanzada al cabo de 7 minutos de exposición a las microondas fue de 1019 °C. Con lo anterior se concluye, que no hay necesidad de emplear susceptores de microondas en minerales ricos en pirita, ya

que este alcanzará la temperatura de tostación por sí solo. Las aplicaciones de las microondas también atrae el interés de los investigadores en China, en donde han observado, que en el campo de la metalúrgica, las microondas juegan un rol importante en muchos aspectos, tales como la tostación, extracción de metales no ferrosos, tratamiento de minerales de hierro y reciclar la utilización de tierras y escorias. La no sinterización de carbón de concentraciones de magnetita con microondas es un tema de interés considerando reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y protección del medio ambiente (7).

## REFERENCIAS.

- 1- J. J. Yáñez Traslaviña, I. H. García Páez, J. E. Pedraza Rosas, D. Laverde Cataño, “Caracterización de los minerales auríferos de la zona minera de San Pedro Frío (Bolívar-Colombia), para la selección de los procesos de extracción”, DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín, ISSN 0012-7353, Vol. 72, N°. 145, págs. 23-35.2005
- 2- Gallego, A. N. ; Zapata, D. M. ; Márquez, M. A. “Mineralogía aplicada a la definición del tipo de refractariedad en la mina de oro el zancudo, titiribí, antioquia”, Boletín de Geología Vol. 27, No. 2, pp 87- 97 julio-diciembre de 2005
- 3- Swash, P.M. & Ellis, P., The roasting of arsenical gold ores: A mineralogical perspective, Gold 100. Proceedings of the International Conference of Gold Volume 2: Extractive Metallurgy of Gold, Johannesburg, p. 235, S. Afr. Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg .1986
- 4- Hinojosa C, O.” Oxidación de sulfuros: importante proceso de pretratamiento”. Rev. Met. UTO [online]. n.23,2002
- 5- J. H. Coronado, M. A. Encinas, J. C. Leyva, J. L. Valenzuela, A. Valenzuela y G.T. Munive. “Tostación de un concentrado re-

- fractario de oro y plata”. Revista de metalurgia, 48 (3), mayo-Junio, 165-174, ISSN: 0034-8570, eISSN: 1988-4222. 2012,
- 6- Gaviria C. A., J. Gonzalez, M., Hermes , “Tostación, empleando microondas, en menas refractarias auríferas y su efecto en la extracción del oro” DYNA, Volumen 73, Número 150, p. 29-37, ISSN electrónico 2346-2183. ISSN impreso 0012-7353. 2006.
- 7- V.Arias Arce et al. “Refractariedad de concentrados auríferos”. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, [S.l.], v. 8, n. 16, p. 5-14, ISSN 1682-3087. ene. 2012.

Reología de suspensiones minerales.  
II. Comparación de sensores de  
medición en un reómetro

Rheology of mineral suspensions:  
II. Comparison of measure sensors  
in a rheometer

Casado Ulises <sup>1</sup>  
Lucia Garaventa<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>INTEMA- UNMdP, Juan B. Justo 4302, Mar del Plata, Buenos Aires, 7600,  
Argentina.

ulisescasado@fi.mdp.edu.ar

<sup>2</sup>SEGEMAR-INTEMIN, Av. General Paz 5445-PTM INTI, San Martín, Buenos Aires,  
1650, Argentina.



## RESUMEN

**E**n la caracterización del comportamiento de suspensiones minerales es primordial tomar conocimiento de la reología de las mismas. Las pulpas de muy baja concentración se pueden comportar como fluidos newtonianos y a medida que los sistemas se hacen más complejos se vuelven no newtonianos. Debido a la posible sedimentación in situ o turbulencia a altas velocidades de corte se han estudiado diversos equipos y accesorios, sin embargo definir las condiciones adecuadas sigue siendo un desafío para la investigación.

El objetivo de este trabajo es obtener curvas de flujo de una suspensión mineral de concentración conocida comparando las distintas configuraciones de sensores de medición disponibles. Se observó que el comportamiento reológico del sistema estudiado varía significativamente con la concentración de sólidos, así como las respuestas obtenidas con los diferentes sensores al disminuir esta concentración, mostrando las limitaciones de los sistemas de medición en las determinaciones reológicas de estos sistemas bifásicos.

**Palabras claves:** Reología, suspensiones, sedimentación, viscosidad

## ABSTRACT

In the characterization of the behavior of mineral suspensions it is essential to take knowledge of its rheology. Very low concentration pulps can behave like newtonian fluids and as the systems become more complex they become non-newtonian. Due to the possible in situ sedimentation or turbulence at high shear rates, various equipment and accessories have been studied, although defining the right conditions remains a challenge for research.

The objective of this work is to obtain flow curves of a mineral suspension of known concentration by comparing the different configurations of available measurement sensors. It was observed that the

rheological behavior of the studied system varies significantly with the concentration of solids, as well as the responses obtained with the different sensors when decreasing this concentration, showing the limitations of the measurement systems in the rheological determinations of these biphasic systems.

**Keywords:** Rheology, suspension, sedimentation, viscosity

## INTRODUCCIÓN

Los parámetros reológicos son cruciales en la comprensión de la dinámica de fluidos. Su determinación en sistemas complejos es esencial para el diseño de procesos. Dentro de este grupo, se hallan las suspensiones minerales. Los relaves o cola de mina son de los ejemplos más complejos dentro de las suspensiones minerales, debido a la granulometría heterogénea y la variación de su concentración de sólidos durante la operación de la mina. Los relaves son comúnmente bombeados a diques de contención, pudiendo ocasionar problemas de no conocer el comportamiento del mismo en flujo. Estas suspensiones se pueden comportar como fluidos newtonianos cuando la concentración de sólidos es baja, y a medida que ésta aumenta pueden volverse no newtonianos. Por lo tanto, es esencial evaluar las propiedades reológicas y la influencia de la concentración de sólidos en las mismas.

Debido a la posible sedimentación *in situ*, turbulencia a altas velocidades de corte y problemas de pared, se han estudiado diversos equipos y accesorios. Los sistemas de cilindros concéntricos (o “couette”) se han usado para mediciones reológicas de lodos [1]. Sin embargo, se han observado efectos de deslizamientos en pared en ensayos con suspensiones de partículas. Este efecto se puede superar, en cierta medida, mediante el uso de configuraciones con rugosidad en el cilindro o en la copa [2]. En la geometría “vane”, se usa una paleta de álabes finos como rotor en lugar de un cilindro sólido, lo que elimina los efectos de deslizamiento [3], a su vez que mitigaría la sedimentación

del sistema debido al flujo generado entre estos álabes, aunque por otro lado, se debe analizar la formación de flujos secundarios debido a esta geometría.

El objetivo de este trabajo es obtener curvas de flujo de una suspensión mineral de concentraciones conocidas comparando las distintas configuraciones de sensores de medición disponibles, buscando detectar las limitaciones de cada sistema en distintos rangos de concentración de sólidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para el estudio se elaboró una suspensión de características similares a una cola o relave de un proceso minero. La fase sólida está compuesta principalmente por cuarzo; feldespato, mica y clorita como minoritarios, con una granulometría menor a 2000 micrones y un  $D_{80\%}$  de 125 micrones. La fase líquida es agua destilada. Las concentraciones de las suspensiones fueron de 15, 25 y 45 % masa en masa.

Se empleó un reómetro de esfuerzo controlado marca TA Instruments, modelo AR-G2 con un sistema control de temperatura peltier. Se realizaron mediciones similares utilizando distintas geometrías de medición del tipo “couette” o de cilindros concéntricos (figura 1): con émbolos de superficie lisa (L), arenada (A) y de paleta o “vane” (V), y copas de superficie lisa (CL) y ranurada (CR). La temperatura de los ensayos fue 20°C.

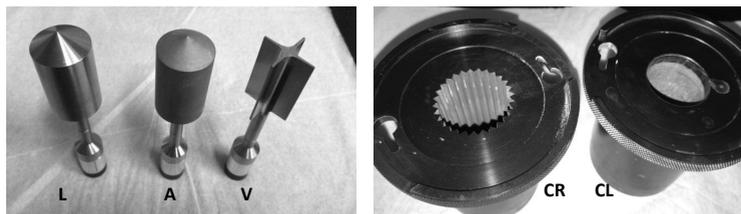


Figura 1. Geometrías de medición utilizadas: émbolos liso (L), arenado (A) y “vane” (V); copas ranurada (CR) y lisa (CL)

Se hicieron ensayos aplicando dos métodos con las distintas geometrías de medición: el primero es el procedimiento *estándar* de obtención de curva de flujo donde se aplica una rampa de velocidad de corte ascendente asignando 15 segundos por punto a partir del cual se mide la viscosidad. En el segundo método se propone un procedimiento para visualizar la evolución de la viscosidad en cada escalón de velocidad de corte (*“peak hold”*). Para que la comparación sea válida, el tiempo total de la medición de la rampa y el de cada escalón fue el mismo para ambos métodos. También se hicieron ensayos a corte estacionario para la geometría de cilindros concéntricos tradicional.

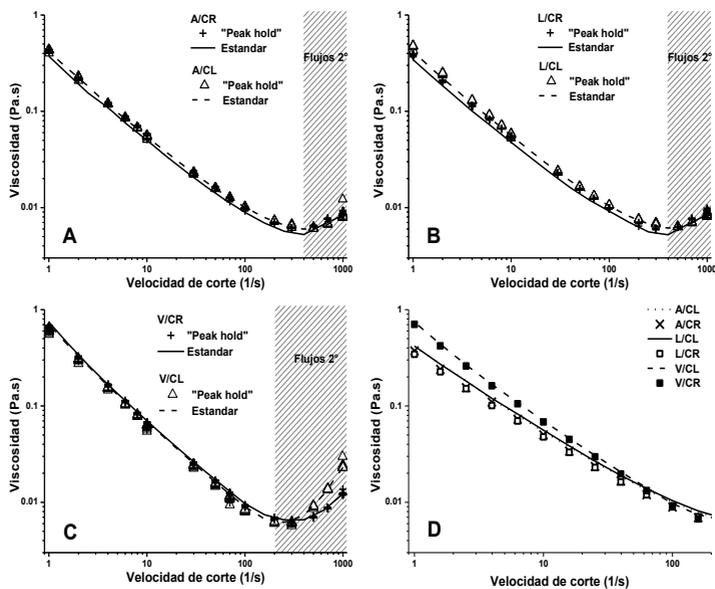


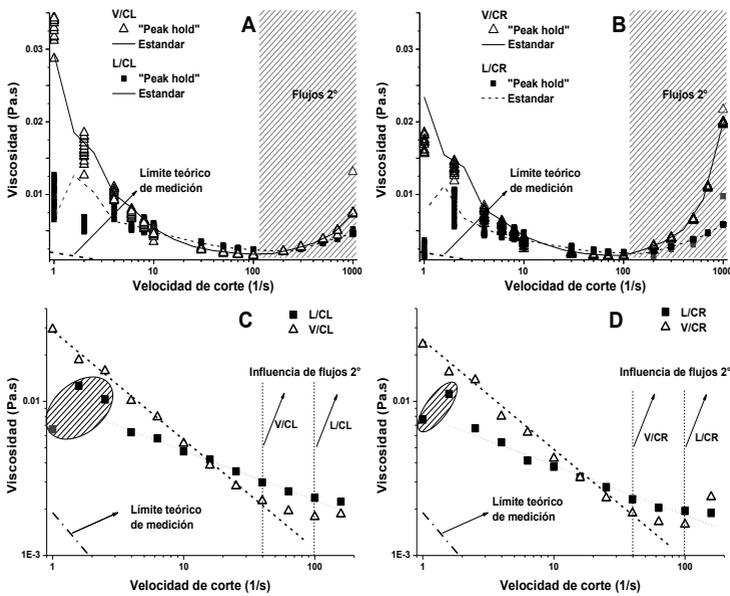
Figura 2. A, B y C: gráficos comparativos para muestras de 45% m/m de resultados obtenidos por ambos métodos para las distintas combinaciones embolo – copa; D: curvas estándar para todas las combinaciones embolo – copa.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestran los resultados para la muestra de mayor concentración. En los gráficos A, B y C se observa que existe buena correlación entre los resultados de los métodos, indicando estabilidad de la suspensión durante la medición y buenos niveles de torque medido.

La forma de las curvas son similares y presentan una inconsistencia desde el punto de vista físico: combinan un comportamiento “shear-thinning” (disminución de la viscosidad con la sollicitación), común en este tipo de sistemas, que se observa a velocidad de corte baja; y un comportamiento “shear-thickening” (aumento de la viscosidad con la sollicitación), a altas velocidades de corte. Esto último en realidad se debe a la formación de flujos secundarios que inciden sobre la medición, debiéndose descartar esta zona de medición. Debido a las sollicitaciones elevadas, el flujo dentro del sistema deja de ser laminar, cambiando toda la dinámica de flujo dentro del mismo. Esto ocurre a velocidades de corte críticas levemente menores para las combinaciones con el embolo “vane”, lo que puede deberse a los flujos formados entre los álabes del émbolo. Las suspensiones tienen un comportamiento pseudoplástico o “shear-thinning”, pudiendo ampliarse el rango de medición a menores valores de velocidad de corte con cualquier combinación de sensor, no pudiéndose obtener el valor de viscosidad a corte infinito debido a los flujos secundarios.

En la figuras 2D, se observa que los resultados entre las combinaciones con el embolo arenado y el liso se solapan casi perfectamente pero que difieren de aquellos obtenidos con el émbolo “vane”, sin importar la copa usada, pudiendo ver que las diferencias más notables entre configuraciones se van a observar entre émbolos liso y arenado respecto al “vane”, por lo que se decidió a modo de simplificar el análisis trabajar solo con émbolos liso y “vane” para el resto de las suspensiones a analizar.



**Figura 3. A y B:** gráficos comparativos para muestras de 25% m/m de resultados obtenidos por ambos métodos para las distintas combinaciones embolo – copa; **C y D:** curvas estándar para todas las combinaciones embolo – copa.

En la figura 3 se muestran los resultados de los ensayos con la suspensión de 25% m/m. La muestra al 25% m/m tiene un comportamiento pseudoplástico también. En las figuras 3A y 3B fácilmente se notan que las mediciones muestran discrepancias entre métodos y combinaciones embolo - copa utilizadas, sobre todo a velocidades de corte bajas. Esto puede ser producto de inestabilidades de la suspensión a partir de gradientes de concentración por sedimentación de las partículas al disminuir la sollicitación de la misma. A su vez se debe tener en cuenta que la señal obtenida durante de la medición no esté cerca de los niveles de ruido del equipo. Esto se verifica a partir del cálculo de viscosidad mínima en función de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ), lo cual se hizo a partir de la siguiente relación para la geometría de

cilindros concéntricos [4]:

$$\eta_{min}(\dot{\gamma}) > F_{\tau} \cdot T_{min} / \dot{\gamma} \quad F_{\tau} = (2 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot L)^{-1}$$

Ambos émbolos tienen igual radio R (14mm) y longitud L (42mm) y el torque mínimo de medición del equipo (0.1μN.m). Este nivel de medición es el mínimo teórico, pero este umbral puede tomar valores más altos en la práctica (por ej. por tensión superficial que produce torque [4]). Cabe recordar que en la industria minera está muy difundido el uso de viscosímetros Brookfield: estos tienen valores de torque mínimo mucho más altos que los reómetros.

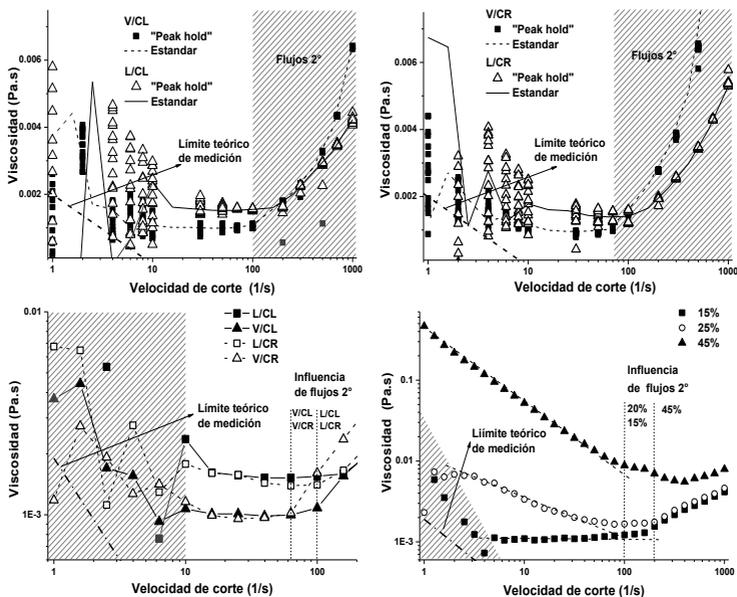


Figura 4. A y B: gráficos comparativos para muestras de 15% m/m de resultados obtenidos por ambos métodos para las distintas combinaciones embolo – copa; C: curvas estándar para todas las combinaciones émbolo – copa; D: curvas en estado estacionario de las tres suspensiones con la configuración embolo liso- copa lisa

Las curvas obtenidas con la geometría “vane” muestran mayores valores de viscosidad a solicitaciones bajas, una mejor correlación entre los datos del método estándar y “peak hold” y se encuentran por encima del umbral de medición mínima, pero aun así muestran una dispersión significativa, por lo que rango de medición de estas combinaciones no puede ampliarse menores velocidades de corte. Las combinaciones con el embolo liso dan curvas muy cerca del límite teórico de medición, y muestran inconsistencias a valores de velocidad de corte menores a  $5s^{-1}$ . Se observa en las figuras 3C y 3D que los puntos obtenidos a menores solicitaciones se desvían del comportamiento pseudoplástico (línea punteada sobre las curvas) para las curvas obtenidas con embolo liso. El rango de medición de estas combinaciones debe limitarse a valores por encima de velocidades de corte de  $5s^{-1}$ .

También se debe indicar que la velocidad de corte crítica por flujos secundarios aparece a menor velocidad de corte para esta suspensión: se puede analizar esto desde el número de Reynolds. Tomando a la densidad del sistema como una regla de mezclas entre la fase solida y la fase liquida, se observa que la densidad disminuye a la mitad casi para esta suspensión respecto de la 45% m/m pero la viscosidad medida es un orden de magnitud menor, con lo que se llega a valores de régimen turbulento a menores velocidades de flujo (o corte). La influencia de flujos secundarios se da a menores valores de velocidad de corte para la geometría “vane”, confirmando la influencia de los flujos entre los álabes.

Las curvas obtenidas para la suspensión al 15% m/m muestra las limitaciones de los equipos de reología para la medición de estos sistemas complejos (figuras 4A, 4B y 4C). Esta suspensión tiene un comportamiento reológico newtoniano, que se determina a partir del “plateau” observado en el rango medio de velocidad de corte. La influencia de flujos secundarios aparece a valores similares a los de la suspensión al 25% m/m y también se observa que aparece primero para la configuración “vane”. A bajas solicitaciones, todas las medi-

ciones se hallan muy cerca del límite teórico de medición, lo que las vuelve muy erráticas. Esto reduce el rango de mediciones confiables a velocidades de corte mayores a  $10s^{-1}$ . En el rango valido de medición, el ajuste entre ambos métodos permite ver que la configuración “vane” tiene una mejor correlación de datos. Todas las observaciones son también validas para curvas en estado estacionario, que es el modo de medición convencionalmente utilizado en reometría (figura 4D).

## CONCLUSIONES

Las mediciones de las distintas suspensiones indican que las mayores dificultades sobre las determinaciones reológicas se encuentran en las los sistemas diluidos debido a las limitaciones de los equipos para la medición de bajos torques y la inestabilidad temporal de estos a bajas solicitaciones. Los viscosímetros usados comúnmente tienen rangos validos de medición muchos menores a los logrados con reómetros por lo que sus resultados son menos confiables. La configuración “vane” muestra mayor sensibilidad a bajas solicitaciones pero genera turbulencias a menores velocidades de corte. El análisis de los resultados reológicos obtenidos no solo depende del equipo usado, también dependen fuertemente de los criterios aplicados en el mismo.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración de laboratorio Químico y al Centro de investigación de geología aplicada del INTEMIN-SEGEMAR para la caracterización mineralógica de la muestra estudiada.

## REFERENCIAS

1. J. Major, T. Pierson. “Debris flow rheology: experimental analysis of fine-grained slurries”. *Water Resources Research* 28: 841-857.1992.
2. H. Barnes. “A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its

- cause, character, and cure”. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 56: 221-251. 1995.
3. H. Duan, H. Sun. “New method of measuring rheologic parameters of high-density slurry”. *Journal of China University of Mining & Technology* 30(4): 371-374. 2001.
  4. R. Ewoldt, M. Johnston, L.Caretta. “Experimental Challenges of Shear Rheology: How to Avoid Bad Data” in *Complex Fluids in Biological Systems* (Springer,NY) 207-240. 2015.

# Planificación de mina de largo plazo basada en optimización multiobjetivo y supervisión predictiva

## Long-term mine planning based on multiobjective optimization and predictive supervision

Chuk, O.D.<sup>1</sup>  
Romero, M.E.<sup>1</sup>  
Rodríguez Medina, C.G.<sup>1</sup>  
Gutiérrez, L.V.<sup>1</sup>, Gil, J.P.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto 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](mailto:dchuk@unsj.edu.ar)



## RESUMEN

**E**n este trabajo se desarrolla una solución para el problema de la mezcla óptima de diversas fuentes de mineral, contemplando diversas plantas de tratamiento, producción de más de un metal y diversas restricciones técnicas y económicas. La evaluación se realiza en el largo plazo, es decir contemplando variaciones previstas de datos tales como leyes, cotizaciones y costos a lo largo de un período amplio comparable con la vida de la mina. El cálculo se realiza usando optimización multiobjetivo, con una perspectiva predictiva ya que se hace correr el modelo del proceso hacia adelante en el tiempo.

**Palabras Clave:** Mezcla óptima de minerales, Optimización multiobjetivo, Supervisión predictiva.

## ABSTRACT

A solution for the optimal blending of diverse mineral sources is developed, taking account of several plants of treatment, production of more than one metal and diverse technical and economic restrictions. The evaluation is carried out in the long term, contemplating expected variations of data such as grade, quotations and costs over the entire life of the mine. The calculation uses multi-objective optimization, with a predictive perspective.

**Keywords:** Optimal mine blending, Multi-objective optimization, Predictive supervision.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de las técnicas computacionales de optimización en los últimos 50 años ha impactado en todas las fases de una operación minera, comenzando por el cálculo de la explotación de una mina a cielo abierto [1] pero teniendo una importancia decisiva en el proble-

ma de la planificación de mina. Al respecto, si bien algunos autores como Gershon [2] sostienen que los métodos de optimización matemática no deben dejar de lado la heurística tradicional usada por los planificadores, la mayoría de las soluciones recurren a la Programación Lineal Mixta Entera [3], usando habitualmente el paquete comercial de cálculo CPLEX [4]. El objetivo de optimización es casi siempre la maximización del Valor Actual Neto (Net Present Value, NPV) [5] del proceso. Otras aproximaciones han usado otros métodos tales como el “Branch and cut” [6] (Caccetta and Hill, 2003), algoritmos genéticos [7] y técnicas derivadas del control automático tales como el control predictivo [8].

El presente artículo se orienta específicamente al problema más importante de la programación de mina, la mezcla óptima de la producción de mina antes de llegar a las plantas de procesamiento. Contempla la mezcla de distintas fuentes de mineral, como minas a cielo abierto, subterráneas y pilas de acopio o botaderos, diversas plantas de tratamiento y distintos productos. Si bien las soluciones más simples están formuladas en base a la programación lineal [9], se trata sin embargo de un problema de optimización no lineal, que puede ser resuelto usando un algoritmo de Programación no lineal Mixto (MINLP), como lo muestran Blom et al. [10]. Existen programas comerciales que realizan este tipo de optimización, como el COMET [11] pero los fabricantes no proveen demasiados detalles sobre cómo funciona internamente, restringiendo de este modo la posibilidad de plantear soluciones a problemáticas particulares.

### **La planificación de mezcla de fuentes de mineral como un problema multiobjetivo**

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/las 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. Al mismo tiempo, existen restricciones impuestas por factores técnicos y económicos que completan el problema de optimización.

Las soluciones a este problema se focalizan a menudo en el diseño de una política de la ley de corte [12]. El objetivo más usual sin embargo es el NPV, pero tampoco es el único. Es habitual que este ideal se complemente con algún objetivo de producción en un determinado período, políticas de consumo de las pilas de acopio, de estabilización de la ley de entrada a plantas, etc. Se tiene así un problema que contempla más de un objetivo. La resolución de un problema en el cual dos o más objetivos compiten entre sí, considerando restricciones técnico – económicas, es por definición problema de optimización multiobjetivo, el cual será definido más adelante.

Es usual resolver este problema optimizando varios objetivos iterativamente, como propone Everett [13], o incluyendo algunos objetivos en las restricciones del problema [14]. Pero es conocido que esto conduce a soluciones sub óptimas.

El enfoque multiobjetivo para encontrar la mezcla óptima ya ha sido usado por los autores a fin de solucionar el problema en el corto plazo [15]. En este trabajo se extiende la técnica en el tiempo a un período más amplio, típicamente la vida útil de la mina.

## **PLANTEO DEL PROBLEMA**

Se propone la maximización del NPV en una operación minera metalífera de oro y plata hasta el agotamiento de las reservas, y se ha estimado que esto puede ocurrir a los  $N_c$  meses. El esquema mina-

planta a optimizar se presenta en la Figura 1. Se parte de 10 fuentes de mineral, cada una con una cierta cantidad de *Reservas* estimadas [tn], y caracterizadas cada una por una ley de oro  $C_u$  [gr/tn] y de plata  $C_g$  [gr/tn], pudiendo variar ambas a lo largo de los  $N_c$  meses. Los caudales  $Q_i$  [tn/mes] provistos por las fuentes de mineral pueden ser derivados a una planta de Molienda (destino  $d = 1$ ), a una pila de Stock de Largo Plazo SLP intermedia ( $d = 2$ ), o a una planta de Lixiviación en valle HL ( $d = 3$ ). Por simplicidad, no hay posibilidad de fraccionar un caudal  $Q_i$  para enviarlo a más de un destino. La pila SLP aporta a las plantas de Molienda y HL caudales  $Q_{SLPm}$  y  $Q_{SLPh}$  respectivamente.

La planta de Molienda tiene una capacidad de tratamiento  $Q_{scmb}$  [tn/mes] moderada, menor que la de HL,  $Q_{schb}$  [tn/mes]. A la inversa, las recuperaciones para oro y plata de la planta de Molienda,  $R_{mu}$  y  $R_{mg}$  son mayores a la de HL,  $R_{hu}$  y  $R_{hg}$ . Los datos económicos son las cotizaciones del oro  $CotAu$  y de la plata  $CotAg$ , y los costos de procesamiento de Molienda  $PC_m$  y HL  $PC_h$ . Todos estos pueden variar también a lo largo de los  $N_c$  meses de evaluación.

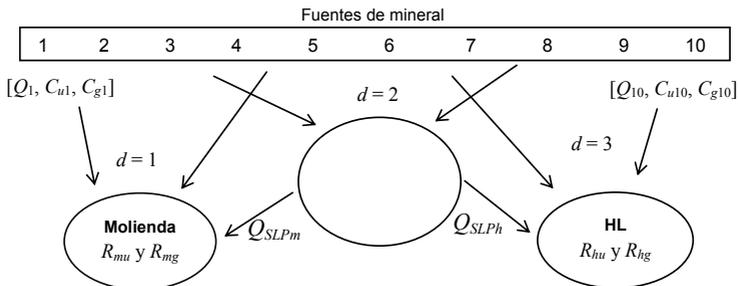


Figura 1. Esquema del conjunto mina – plantas

## OPTIMIZACIÓN MULTI OBJETIVO

La optimización multiobjetivo es una herramienta matemática nacida en el campo de la economía pero cuyo uso está creciendo rá-

pidamente en todos los campos de la ingeniería, y particularmente en el procesamiento de minerales [16] [17] y en el diseño óptimo de procesos unitarios aplicados a dicho procesamiento [18]. El problema de optimización multiobjetivo puede ser definido formalmente como sigue [19]:

Encontrar el/los vector/es de  $n$  variables de decisión

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

que satisfaga/n 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/n (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].

## FORMULACIÓN MULTI OBJETIVO DEL PROBLEMA

Se ha usado como vector  $\mathbf{x}$  de variables de decisión

$$\mathbf{x} = [Q_1(1) \ Q_2(1) \ \dots \ Q_{10}(1) \ Q_{SLPm}(1) \ Q_{SLPh}(1) \ \dots \ Q_1(N_c) \ Q_2(N_c) \ \dots \ Q_{10}(N_c) \ Q_{SLPm}(N_c) \ Q_{SLPh}(N_c) \ \dots \ \dots \ d_1(1) \ d_2(1) \ \dots \ d_{10}(1) \ \dots \ d_{10}(N_c)] \quad (5)$$

Donde  $d_j(j) \in \{1,2,3\}$  para  $j=1,2,\dots, N_c$  son los posibles destinos

para la veta  $i$  en cada mes  $j$ . Dado que los  $Q_i(j)$  son reales y los  $d_i(j)$  enteros, se tiene un problema de optimización mixta entera.

El vector de funciones de evaluación a ser minimizadas, resumido en la Tabla 1, consta en primer lugar del NPV, pero además de otras medidas que hacen a la estabilidad del proceso en el tiempo y el uso de las reservas. Todas tienen un carácter predictivo, pues evalúan el modelo matemático [18] hacia adelante en el tiempo.

**Tabla 1: Funciones de evaluación  $f(x)$**

Función	Objetivo
$f_1(x) = NPV = -\sum_{j=1}^{N_{cb}} P(j) \square(\square)$	Maximización de NPV, donde $P(j)$ es el rédito en el mes $j$ .
$f_2(x) = \sum_{j=1}^{N_{cb}} \ \square(\square) - \square(\square - I)\ _2$	Límite a los cambios en caudales
$f_3(x) = \sum_{j=1}^{N_{cb}} I \quad \forall d_i(j) \neq d_i(j-1)$	Conteo de cambios por cada veta
$f_4(x) = \sum_{j=2}^{N_{cb}} (\square(\square) - \square(\square - I))^2 \quad \forall P(j) < P(j-1)$	Crecimiento monótono de $P$
$f_5(x) = \sum_{j=1}^{N_{cb}} (\square(\square) - \square(\square))^2 \quad \forall VolSLP(j) < minVolSLP$	Límite inferior $minVolSLP$ del volumen de pila $VolSLP$ hasta el mes $N_{cb}$
$f_6(x) = (VolSLP(N_{cb}))^2$	Agotamiento del stock SLP al cierre de la operación.
$f_7(x)$ a $f_{10}(x)$ , para cada veta $i$ : $f(6+i) = (Reservas(i) - \sum_{j=1}^{N_{cb}} \square(\square))^2, \quad \forall \sum_{j=1}^{N_{cb}} \square(\square) < Reservas(i)$ $f(6+i) \rightarrow \infty$ en otro caso.	Agotamiento de las reservas

A su vez, las restricciones del tipo (2) se listan en la Tabla 2. No se han usado restricciones de igualdad del tipo (3).

**Tabla 2: Restricciones de desigualdad del problema multiobjetivo**

Función	Objetivo
$g_1(x) = \sum_{j=1}^{N_{cb}} (\square(\square) - \square(\square)) \quad \forall Q_{scmb} < Q_{mill}(j)$	No superar la capacidad de planta de Molienda $Q_{scmb}$
$g_2(x) = \sum_{j=1}^{N_{cb}} (\square(\square) - \square(\square)) \quad \forall Q_{schb} < Q_{mill}(j)$	No superar la capacidad de planta de Heap Leaching $Q_{schb}$
$g_3(x) = \sum_{j=1}^{N_{cb}} (VolSLP(\square)) \quad \forall VolSLP < 0$	Ninguna instancia de $VolSLP$ puede ser negativa
$g_4(x)$ a $g_{13}(x)$ , del tipo $g(x) = Reservas(i) - \sum_{j=1}^{N_{cb}} \square(\square)$	Consumo limitado a las reservas: $\sum_{j=1}^{N_{cb}} \square(\square) < Reservas(i)$

## RESULTADOS

El problema ha sido resuelto usando un algoritmo de optimización

de colonias de hormigas [20]. En un ejemplo de aplicación concreto se considera un horizonte de  $N_c = 24$  meses a partir del momento de la optimización, leyes crecientes en orden con las fuentes de mineral, pero con una fuerte caída en las previsiones de las mismas en el mes 8 y un incremento en la cotización del oro del 13% en el mes 16. El resto de los valores, sin bien hipotéticos, se corresponden con valores estándar de emprendimientos metalíferos conocidos. Se supone que la planta de Molienda tiene una capacidad de  $Q_{scmb} = 50000$  tn/mes y HL de  $Q_{scmh} = 100000$  tn/mes, y se le impone a la pila SLP que no descienda de 20000 tn hasta el mes 20, cuando se inicia el cierre de mina. La evolución en el tiempo se presenta en la Figura 2, partiendo de valores medios  $x_o$ . El vector de 10 destinos optimizados es [3 2 2 3 3 2 1 1 1 1] para los meses 1 a 7, [3 3 2 2 2 2 3 3 2 2] para los meses 8 a 15 y [3 2 3 3 1 1 2 2 3 2] para los meses 16 a 24.

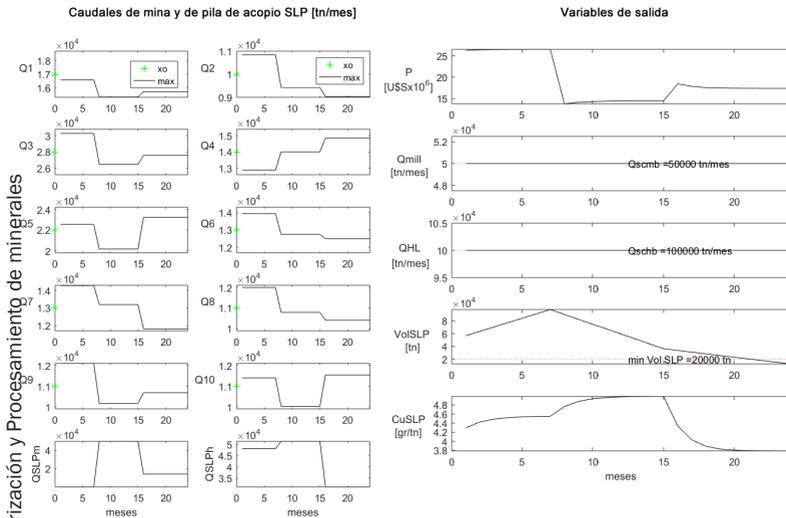


Figura 2: Variables de decisión y salidas optimizadas

Las soluciones optimizadas obtenidas presentan un aumento del NPV de entre el 5% y 10% respecto de la solución calculada por un programador de mina entrenado. Se observa un uso máximo y constante de ambas plantas, se respeta el volumen mínimo de la pila *min-VolSLP* y se asegura el agotamiento de las reservas al fin del emprendimiento.

## 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. M. Gershon. "Heuristic approaches for mine planning and production scheduling", International Journal of Mining and Geological Engineering. 5(1), 1-13. 1987.
3. H. Askari-Nasab, K. Awuah-Offei, H. Eivazy. "Large-scale open pit production scheduling using Mixed Integer Linear Programming", International Journal of Mining and Mineral Engineering. 2(3), 185-214. 2010.
4. IBM. "IBM ILOG CPLEX Optimization Studio for Matlab V.12 R.7 User's manual". IBM Corporation. 2017.
5. M.W.A. Asad, E. Topal. "Net present value maximization model for optimum cut-off grade policy of open pit mining operations" ,J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 111(11), 741-750. 2011.
6. L. Caccetta, L., S.P. Hill. "An application of branch and cut to open pit mine scheduling". Journal of Global Optimization. 27(2-3), 349-365. 2003.
7. M. Ataei, M. Osanloo. "Using a combination of genetic algorithm and the grid search method to determine optimum cutoff grades of multiple metal deposits", International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment. 18(1), 60-78. 2003.
8. G.C. Goodwin, M.M. Serona, R.H. Middleton, M. Zhanga,

- B.F. Hennessy, P.M. Stone, M. Menabdeb. “Receding horizon control applied to optimal mine planning”. *Automatica*, 42(8), 1337 – 1342. 2006.
9. E.K.C. Chanda, K. Dagdelen. “Optimal blending of mine production using goal programming and interactive graphics systems”. *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*. 9, 4, 203-208. 1995.
- M.L. Blom, A.R. Pearce, P.J. Stuckey, P.J. “A Decomposition-Based Algorithm for the Scheduling of Open-Pit Networks Over Multiple Time Periods”. *Management Science*. Published online in *Articles in Advance* 08 Jan 2016. <http://dx.doi.org/10.1287/mnsc.2015.2284>. 2016.
- R. Wooller, R. “Optimising multiple operating policies for exploiting complex resource - an overview of the COMET scheduler, Ore body modelling and strategic mine planning”, *AusIMM Spectrum Series*. 14(2), 309–316. 2007.
- V.N. Nesis. “Cutoff evaluation practice in short-term gold mine planning”. *Gornyi Zhurnal*, 4, 43-48. 2017.
- 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.
- I. Galić, B. Jakonvić, I. Mrakovčić. “An another way for open pit mine design optimization – Floating slopes method”, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 21, 103-111. 2009.
- O.D. Chuk, C.G. Rodríguez Medina, L.V. Gutiérrez, J.P. Gil, E.A. Núñez, “Aplicación de la optimización multiobjetivo a la planificación de mina con criteriortécnicos y económicos”. *XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*. Mendoza, Argentina. 2016.
- O.D. Chuk, B.R. Kuchen. “Supervisory control of flotation columns using multi-objective optimization “. *Minerals Engineering*. 24(14);1545–1555. 2011.

- 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.
- 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.
- Y. Donoso, R. Fabregat. “Multi-Objective Optimization in Computer Networks Using Metaheuristics”. Auerbach Publications. 2007.
- M. Schlueter, M. Munetomo. “MIDACO parallelization scalability on 200 MINLP benchmarks”. Journal of Artificial Intelligence and Soft Computing, 7, (3), 171-181. 2017.

Reología de suspensiones minerales.  
I. Problemas de sedimentación  
durante la medición

Rheology of mineral suspensions.  
I. Sedimentation problems during  
measurement

Lucia Garaventa<sup>1</sup>

Casado Ulises<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>SEGEMAR-INTEMIN, Av. General Paz 5445-PTM INTI, San Martín, Buenos Aires, 1650, Argentina

<sup>2</sup>INTEMA- UNMdP, Juan B. Justo 4302, Mar del Plata, Buenos Aires, 7600, Argentina



## RESUMEN

**D**urante el procesamiento de minerales se genera una gran cantidad de desechos sólidos que se transportan en forma de suspensiones para su disposición final. El ahorro de agua y de costos energéticos promovió la tendencia de concentrar al máximo las pulpas hasta una condición, en algunos casos, de pasta. Es necesario comprender el comportamiento reológico de dichos sistemas para obtener parámetros de diseño precisos. La medición reológica de suspensiones es compleja por el fenómeno de sedimentación *in situ* (característico a velocidades de corte bajas). Se propone un método experimental complementario para ratificar la curva de flujo estándar para tres concentraciones distintas. Como resultado, el método permitió validar todos los puntos de viscosidad medidos en la curva de flujo para la muestra más concentrada. En el caso de las suspensiones más diluidas, se detectaron rangos de velocidad donde se observaron efectos de sedimentación o gradiente de concentración. Allí se puede observar la evolución de la viscosidad y en dicha zona los valores son inestables o no alcanzan un plateau para el tiempo asignado por escalón de velocidad.

**Palabras claves:** Reología, suspensiones, sedimentación, viscosidad

## ABSTRACT

During minerals processing a large amount of solid waste is generated and transported in the form of suspensions for final disposal. Saving of water and energy costs promoted the trend to concentrate the pulps as much as possible, sometimes in a paste condition. It is necessary to assess the rheological behavior of these systems to get a suitable parameters design. The suspensions rheological measurements are complex especially at low shear rates due to *in situ* sedimentation phenomenon. An additional experimental method is proposed to ratify

the standard flow curve for three different concentrations. The method allowed validating all the flow curve points for the most concentrated sample. For the diluted suspensions, velocity intervals were detected with sedimentation effects or concentration gradient observed. Then we can observe the viscosity course and check that these values are unstable or do not reach a plateau for the time assigned by the speed step.

**Keywords:** Rheology, suspension, sedimentation, viscosity

## INTRODUCCIÓN

En la industria minero metalífera, la recuperación en masa de la mena es muy baja, incluso para la obtención de oro alcanza el orden del 0.01 a 0.001%. De esta manera se generan grandes volúmenes de ganga que deben desecharse para su disposición final. Su transporte y bombeo a menudo se hace en forma de suspensión en un amplio rango de concentraciones. En las zonas desérticas o con grandes variaciones climáticas como Australia, el agua utilizada durante el procesamiento o acompañando el residuo se vuelve un *commodity* muy valorado. El ahorro de agua y la optimización en los costos energéticos promovieron una tendencia a nivel mundial de transportar las pulpas con la máxima concentración posible, y en algunos casos tan espesa como una pasta [1].

Las suspensiones de baja concentración a menudo tienen un comportamiento reológico de un fluido Newtoniano, sin embargo a medida que aumenta la cantidad de sólidos comienzan a desviarse de la idealidad hacia un comportamiento No Newtoniano, con esfuerzos de cedencia y dependencia con el tiempo (tixotropía). Los factores que más influyen en estas transformaciones han sido objeto de investigaciones tanto experimentales como teóricas [2, 3,4]. Los cambios en las propiedades reológicas son fuertemente dependientes de la concentración de sólidos, del tamaño y la distribución de tamaño

de partículas, del pH y la fuerza iónica. David Boger [5] presentó resultados comparativos de distintas colas de procesos mineros con alta concentración, aún en condiciones de pasta, donde los esfuerzos de corte de cedencia ( $\tau_0$ ) exhiben un incremento exponencial con la concentración. Dicha variable afecta tanto el transporte, la energía requerida para bombearla y el diseño estratégico de su disposición final.

Por otro lado, A. Shah [6], clasifica las suspensiones en dos tipos: I) las que no sedimentan: estables, compuestas por partículas finas de alta concentración suspendidas en líquido, tienen la ventaja de poder ser transportadas y bombeadas en cañerías tanto en régimen laminar como turbulento; II) aquellas suspensiones que sedimentan; contienen partículas sólidas grandes, baja concentración de sólidos y se pueden describir como una mezcla de dos fases heterogéneas. Estas últimas no se pueden bombear en flujo laminar a menos que el líquido sea No Newtoniano; por lo tanto debe existir turbulencia para prevenir la sedimentación.

En las suspensiones de baja concentración, las mediciones en reómetros o viscosímetros rotacionales se ven afectadas por la sedimentación de las partículas durante el análisis, interfiriendo en los resultados. Nascimento y Calado [7] aseguran que en muchos casos la sedimentación *in situ* no permite alcanzar la condición de *steady state* en cada punto medido. Ellos estudiaron la influencia en las propiedades reológicas de suspensiones de bauxita de diferentes concentraciones utilizando distintos rotores como el cilindro concéntrico o *vane*. Las diversas configuraciones y superficies de los rotores afectan el arrastre de las partículas y en algunos casos retardan la sedimentación durante la medición. Observaron que para el cilindro concéntrico no hay evidencia de que la sedimentación de partículas influya en los resultados; sin embargo, esperan viscosidades menores que la real al final del ensayo causado por el gradiente de concentración generado.

Dado que los procesos de sedimentación son apreciables a bajas velocidades de corte, la inestabilidad de los sistemas sólido-líquido no genera datos experimentales robustos en dichas condiciones. Una práctica habitual en la industria es extrapolar los datos de baja velocidad de corte a partir de mediciones a altas velocidades. De esta manera se obtiene el “esfuerzo de cedencia Bingham”, que es parámetro muy utilizado para diseño de cañerías; sin embargo, dicho valor presenta un error significativo por exceso. En operaciones que requieren más precisión en la estimación de parámetros surge la necesidad de evaluar el efecto de la sedimentación *in situ* en los valores de la viscosidad obtenidos.

A nivel experimental, en mediciones reológicas mediante un reómetro de esfuerzo controlado, se puede someter la muestra a distintas rampas de velocidad de corte para obtener una curva de flujo característica. La diferencia en las metodologías utilizadas radica en el tiempo que se le asigna a cada velocidad aplicada durante la rampa. La mejor condición es alcanzar el estado estacionario en cada punto medido, sin embargo estos ensayos demandan mucho tiempo y la sedimentación se acentúa. Por lo tanto, en estos sistemas complejos, la opción más viable es que el operador del equipo estime un tiempo de medición por punto. El inconveniente de este procedimiento estándar es que los resultados obtenidos en la curva de flujo (en especial a bajas velocidades) son una especie de “caja negra” debido a la incertidumbre de la evolución o estabilidad en los valores de viscosidad medidos.

El objetivo de este trabajo es diseñar un procedimiento experimental complementario al estándar previamente mencionado, que permita detectar posibles efectos de sedimentación y validar de esta manera, cada punto que compone una curva de flujo.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Equipos utilizados**

Se empleó un Reómetro de esfuerzo controlado marca TA

Instruments modelo AR-G2 con un sistema control de temperatura, y un sistema “Couette” con una geometría DIN *Sandblasted* de 28mm de diámetro y acero inoxidable.

### **Muestras estudiadas**

Para el estudio se elaboró una suspensión de características similares a una cola de un proceso minero. La fase sólida está compuesta principalmente por cuarzo; feldespato, mica y clorita como minoritarios, con una granulometría menor a 2000 micrones y un  $D_{80\%}$  de 125 micrones. La fase líquida es agua destilada. Las concentraciones de las suspensiones fueron de 15, 25 y 45% masa en masa.

### **Tareas realizadas**

La medición de las propiedades reológicas se realizaron a 20°C en régimen de fluencia mediante dos métodos que se detallan en la Tabla 1. El primero (método I) es un procedimiento estándar de obtención de curva de flujo donde se aplica una rampa de velocidad de corte ascendente (*Shear Rate*) asignando 15 segundos por punto a partir del cual se mide la viscosidad. En el segundo (método II) se propone un procedimiento para visualizar la evolución de la viscosidad en cada escalón de velocidad de corte (sucesivos *Peak Hold*). Para que la comparación sea válida, el tiempo total de la medición de la rampa y el de cada escalón fue el mismo para ambos métodos.

Método I. Curva de flujo	Método II. Flujo escalonado- Peak Hold
Shear Rate: 1000 - 1 s <sup>-1</sup>	Escalones de Shear Rate: 1000- 700- 500- 300- 200- 100- 70- 50- 30- 10- 8- 6- 4- 2- 1 s <sup>-1</sup>
Cantidad de puntos medidos: 15	Cantidad de escalones: 15
Tiempo de medición por punto: 15 segundos	Tiempo de medición por escalón: 15 segundos
Tiempo total de medición: 225 segundos	Tiempo total de medición: 225 segundos

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 a, b y c se muestran los resultados para el método II de la evolución de la viscosidad en función del tiempo en cada escalón de velocidad de corte aplicada para 45, 25 y 15% m/m respectivamente.

Se observan grandes diferencias en la estabilidad de la viscosidad de las muestras durante la medición experimental, siendo la diluida la menos estable. Este efecto se acentúa a velocidades de corte bajas donde, dependiendo de la concentración, pueden formarse gradientes de concentración por sedimentación de las partículas.

En la muestra más concentrada con 45% la viscosidad alcanza valores estables en cada escalón de velocidad aplicado y de modo casi instantáneo (1a). Para las muestras de 25 y 15% (1 b y c) se observan rangos de velocidad donde los valores de viscosidad son fluctuantes y no alcanzan un plateau durante el tiempo de medición. Para 15% la inestabilidad en la viscosidad se presenta a velocidades de corte menores a 50 s<sup>-1</sup> y para la de 25% por debajo de 30 s<sup>-1</sup>.

En la Figura 1d se graficó en forma comparativa los resultados de los dos métodos estudiados para las tres concentraciones. Las muestras de 45% y 25% tienen un comportamiento reológico pseudoplástico donde la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de

corte. Para la suspensión de 15%, el comportamiento es de un fluido Newtoniano (en la zona de valores estables).

Para la muestra de 45% la viscosidad obtenida por ambos métodos se superpone por lo cual se podrían validar todos los puntos de la curva de flujo.

En el caso de la muestra de 25% para velocidades menores a  $30 \text{ s}^{-1}$  los resultados obtenidos por ambos métodos difieren. En el método II se observa una evolución creciente de la viscosidad con el tiempo, siendo su valor final (en cada escalón de velocidad) mayor respecto al obtenido por el método I. Por lo tanto para esta muestra, los puntos válidos en la curva de flujo son los correspondientes a velocidades de corte mayores a  $30 \text{ s}^{-1}$ . Se debe tener en cuenta este resultado cuando se aplican modelos reológicos para determinar parámetros de diseño.

En la muestra de 15% las diferencias son aún mayores. Las inestabilidades se dan a velocidades menores a  $50 \text{ s}^{-1}$  y los valores son más dispersos comparados con la muestra de 25%. En este caso, la curva de flujo obtenida por el método I no es representativa del sistema.

Finalmente, las tres muestras presentan una velocidad de corte crítica a partir de la cual predomina el flujo secundario y la viscosidad aumenta; se estima en  $400$ ,  $250$  y  $50 \text{ s}^{-1}$  para 45, 25 y 15% respectivamente. Este efecto fue discutido por algunos investigadores, es característico en todas las dispersiones y está asociado al cambio orden-desorden espacial de las partículas en movimiento [2,6].

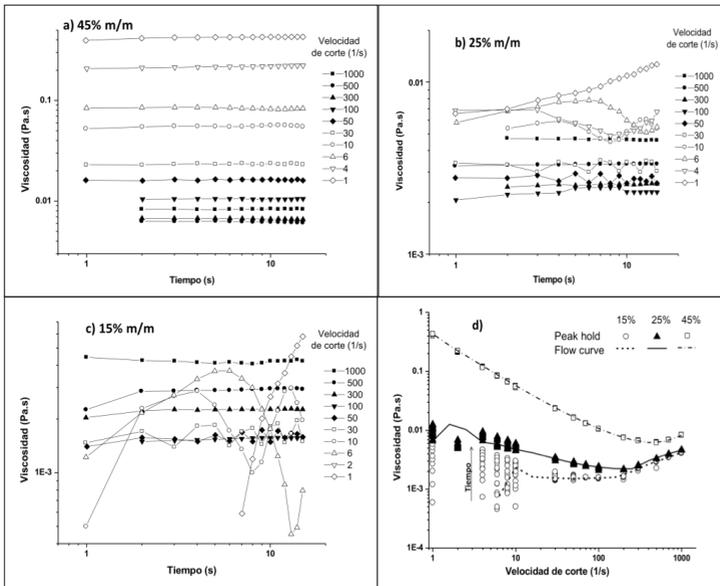


Figura 1. a, b y c: resultados obtenidos por el método II de flujo escalonado-Peak Hold para 45, 25 y 15 % m/m respectivamente. Figura 1.d) gráfico comparativo de ambos métodos (Peak Hold y curva de flujo o “flow curve”) para las tres concentraciones.

## CONCLUSIONES

Mediante este trabajo se propone un método experimental complementario (método II) para evaluar la validez de cada punto que compone la clásica curva de flujo (método I). Se puso a prueba la metodología para tres concentraciones distintas, siendo la de menor valor la que sedimenta más rápido y la de mayor concentración la más estable. Se observó que en ésta última ambos procedimientos dan el mismo resultado, por lo tanto se verifica que para el tiempo de medición establecido, cada punto de viscosidad es estable y la curva de flujo no presenta efectos de sedimentación o gradiente de concentración.

En las otras dos muestras más diluidas, el método propuesto permitió detectar rangos de aceptación en la curva de flujo. En el caso

de la suspensión de 25% se debe tomar como rango válido de 30 a 250 s<sup>-1</sup>.

En el caso de la muestra del 15%, la medición no es aceptable en todo el rango medido. A través del método aplicado se observan efectos inestables por sedimentación o gradientes de concentración para velocidades menores a 50 s<sup>-1</sup>; y a su vez a partir de dicha velocidad predominan efectos de aumento de viscosidad por flujo secundario en el dispositivo.

En conclusión, el método propuesto puede ser una herramienta útil para validar curvas de flujo medidas a corto plazo en suspensiones que presentan problemas de sedimentación durante la medición.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos la colaboración de laboratorio Químico y al Centro de investigación de geología aplicada del INTEMIN-SEGEMAR para la caracterización mineralógica de la muestra estudiada.

## **REFERENCIAS**

1. Q. Nguyen, D. Boger. "Application of rheology to solving tailings disposal problems". *International Journal of Mineral Processing*. 54; 217-233. 1998.
2. H. A. Barnes. "A Handbook of Elementary Rheology". University of Wales. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Aberstwyth. England. 2000.
3. S. Khelifi, D. Funfschilling, H. Li, F. Lapique. "Rheology and sedimentation velocity of alkaline suspensions of hematite particles at elevated temperature". *Chemical engineering and processing: Process intensification*. 70; 233-240. 2013
4. S. Mizani. "Rheology of thickened gold tailings for surface deposition". Thesis of Master Applied Science ISBN: 978-0-494-71570-3. Canadá. 2010
5. D. Boger. "Rheological Concepts. Paste and thickened tailings-

- A guide”. Australian Centre for Geomechanics. 25-37. 2015
6. A. Shah. “Rheology of shear thickening mineral slurries”. Thesis of Master of Engineering, Melbourne, Australia. School of Civil, Environmental and Chemical Engineering Science. 1-113. 2007.
  7. C. Nascimento, V. Calado. The concentration effect on the rheological behavior of Bauxite slurry. The XVth International Congress on Rheology- The society of Rheology 80<sup>th</sup> Annual Meeting. Monterrey. 2-5. 2008.

Estudio preliminar de los residuos mineros  
Provenientes de la actividad calera  
En el Departamento Sarmiento,  
Provincia de San Juan

Preliminary study of mining waste.  
Proceeding from the limestone quarry  
activity  
In the Sarmiento Department,  
Province of San Juan

M. M. Negrelli<sup>1</sup>  
H. Carrascosa<sup>1</sup>  
M.S. Ramírez<sup>1</sup>  
R. García<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras y Departamento de Ingeniería de Minas,  
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan.  
Av. Libertador General San Martín 1109 (O), Capital, San Juan, CPA: J5400ARL  
[marinelnegrelli@gmail.com](mailto:marinelnegrelli@gmail.com)



## RESUMEN

**E**l Departamento Sarmiento se ha caracterizado históricamente por constituir un polo calero relevante. La actividad se inició en la década de 1940 y su importancia fue aumentando progresivamente siendo, actualmente, proveedor de cales para un numeroso grupo de actividades industriales.

Consecuencia de esta actividad creciente, a lo largo de todo este tiempo se ha producido una acumulación constante de residuos sólidos.

El aprovechamiento de cualquier subproducto generado durante un proceso industrial tiene en la actualidad carácter prioritario, con el doble propósito de su puesta en valor y para minimizar su efecto sobre el ambiente.

Por ello, es de interés buscar aplicaciones concretas para la reutilización de los residuos caleros, considerando su composición.

En este trabajo se presentan estudios destinados a la caracterización química y mineralógica de dichos residuos y su cuantificación para definir posibles usos. Con este objetivo se extrajeron muestras que fueron analizadas mediante los métodos de gravimetría, volumetría, espectroscopia de absorción y emisión atómica, junto con la observación microscópica y el apoyo de difracción por rayos X. Mediante el uso de aplicaciones informáticas sobre imágenes satelitales se identificaron áreas de interés para su posterior cubicación.

Los resultados obtenidos muestran que los residuos estudiados están formados principalmente por materiales con un porcentaje considerable de óxido de calcio y en cantidad suficiente para su aprovechamiento. Estas características permitirían su posible uso como mejoradores de suelos o bien para la elaboración de cales de baja calidad. De esta forma se lograría la rehabilitación de estos terrenos, erradicando un importante pasivo ambiental.

**Palabras Clave:** cales, residuos, caracterización, cuantificación

## ABSTRACT

The Sarmiento Department has historically been characterized as a relevant limestone extraction pole. The activity began in the decade of 1940 and its importance has been increasing progressively, current-

ly being provider of limestone for a large group of industrial activities.

As a result of this growing activity, there has been a constant accumulation of solid waste. The use of any by-product generated during an industrial activity is now a priority, with the double

purpose of benefiting from the value of these by-products and to minimize its effect on the environment.

For this reason, it is sought to find specific applications for reuse of lime waste considering its composition. In this work, studies aimed at the chemical and mineralogical characterization of said wastes and their quantification to define possible uses are presented. For this purpose, samples were analyzed by gravimetric methods, volumetric, absorption spectroscopy and atomic emission, together with microscopic observation and X-ray diffractometry support. Through the use of computer applications on satellite images, areas of interest were identified for subsequent quantification.

The results obtained show that the waste studied consists mainly of materials with a considerable percentage of calcium oxide and in sufficient quantity for its use. These characteristics would allow its possible use as soil improvers or for the production of low quality limes. In this way, the rehabilitation of these lands would be achieved, eradicating an important environmental liability.

**Keywords:** lime, waste, characterization, quantification

## INTRODUCCIÓN

El Departamento Sarmiento, ubicado geográficamente en el centro-sur de la provincia de San Juan, se caracteriza por presentar un paisaje dominado por el piedemonte y su serranía, correspondiente al extremo meridional de la Precordillera sanjuanina; esta unidad geomorfológica posee características geológicas aptas para el desarrollo de una importante y variada actividad minera.

Puntualmente el Distrito Minero Los Berros - Cienaguita (Figura 1) constituye uno de los centros de producción de cales más importante de la República Argentina y posee reservas para el abastecimiento del mercado nacional e internacional, destacándose por su alta calidad.

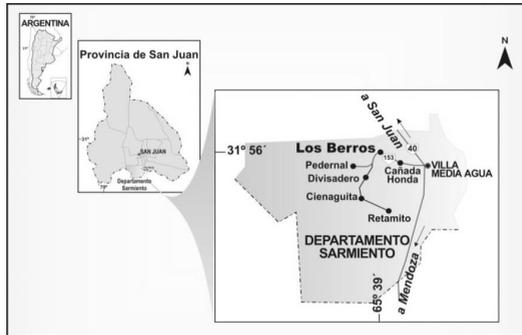


Figura 1. Ubicación del área de estudio

La actividad calera en la provincia de San Juan se inicia después del terremoto de 1944, produciendo materiales necesarios para la reconstrucción edilicia de la capital sanjuanina. Desde ese momento su producción fue aumentando progresivamente y su proyección indica un crecimiento sostenido debido a una mayor demanda de la industria de la construcción y de los proyectos mineros metalíferos que utilizan la cal como insumo básico.

La gran producción de cales en el área de estudio ha causado una acumulación constante de residuos sólidos provenientes de esta actividad. Estos residuos corresponden tanto a material de acopio de estériles procedentes de la explotación, depositados en escombreras, como a material de descarte del proceso de industrialización [1].

Por ello, el objetivo de este trabajo fue lograr una caracterización y cuantificación preliminar de estos residuos, tendientes a definir posibles usos para su aprovechamiento, con el doble propósito de agregarle valor económico y de reducir sus efectos sobre el medio ambiente.

Para alcanzar el objetivo propuesto, se realizó una caracterización química y mineralógica de las muestras, como así también se realizaron cálculos preliminares de los volúmenes de residuos identificados en el área de estudio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la caracterización química y mineralógica de los residuos se tomaron, en esta etapa preliminar, seis (6) muestras representativas de las escombreras de mayor extensión en el área de estudio. (Figura 2).

La caracterización química fue llevada a cabo mediante los métodos gravimétrico y volumétrico para los componentes mayoritarios, e ICP (plasma de acoplamiento inductivo) para los minoritarios.

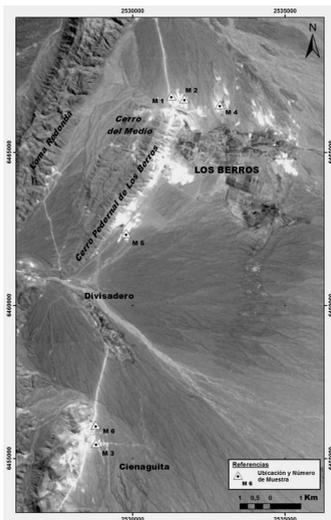


Figura 2. Ubicación de sectores de muestreo

Previo a la caracterización mineralógica, las muestras fueron sometidas a un proceso de mezclado y cuarteo, secado en estufa (100°C) y tamizado en las fracciones granulométricas de los siguientes tamaños: -70+100#; -100+150#; -150+200#, -200#. Se realizaron observaciones macroscópicas, observaciones con la lupa binocular marca Leica S6d Stereo Microscope (10x-64 X) y análisis por microscopía óptica de polarización, mediante la técnica de grano suelto, con un microscopio Leica DM 2700 P con luz transmitida y objetivos 20X, 40X y 63X, provisto de una cámara de video Leica DFC 295 incorporada y monitor de alta resolución, con su correspondiente programa computarizado para tratamiento de imágenes. La fracción granulométrica de malla -200# fue empleada para difracción por rayos X (X-Ray Generator PW1010 – Philips).

Paralelamente a los análisis de caracterización química/mineralógica de las muestras de residuos mineros, se realizaron los cálculos preliminares para determinar la extensión y volumen de estos residuos

en el área de estudio.

Las zonas afectadas fueron identificadas previamente sobre imágenes satelitales de alta resolución y luego confirmadas en terreno. Se utilizaron imágenes satelitales tipo LANDSAT y DigitalGlobe, propias de las aplicaciones de Google como *Earth Pro*, *Map* y *Street View*. Las resoluciones de estas imágenes son del orden de los 25 m y su error de georreferenciación es de ( $\pm 10$  m), válidas para esta etapa preliminar de cálculo.

Durante las tareas de campo se pudo constatar que los acopios de residuos están dispuestos sin seguir las reglas del buen arte minero, consistente en conformar bancos de forma trapezoidal, altura uniforme y extensión continua - simil escombreras de minas -, cuya cubicación no presenta dificultades a partir del método topográfico tradicional de los Perfiles Transversales o “Prismoidal”; por el contrario, los depósitos observados son generalmente acumulaciones de residuos no uniformes, descargados uno al lado del otro. Por este motivo solamente se pudo realizar una estimación del volumen total de los residuos mineros mediante cálculos empíricos en función de la información disponible de imágenes satelitales, previa edición con los softwares SketchUp y Global Mapper y las imágenes 360 de la aplicación Street View. Esta información de carácter previa, se confirmó posteriormente con el reconocimiento expeditivo del terreno, verificando el relieve de terreno pre descarga (por lo general de topografía suave y poca pendiente), las características de los depósitos (irregulares y discontinuos) y la altura de los horizontes de residuos (variables, pero poco elevados). Con estos datos se planteó como hipótesis de trabajo realizar la cubicación de los residuos mineros identificados por zona y en total para el área de estudio, considerando un metro de altura promedio de residuos y un porcentaje de cobertura por área del orden del 60 %. Ambos son conservadores, con la ventaja de constituir un tonelaje de valor índice fácilmente corregible por cualquiera de los dos parámetros.

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos del análisis químico muestran que los residuos presentan un considerable contenido en óxido de calcio (entre 44 y 55%), con un bajo contenido de sílice (1 y 13%) y bajo contenido en impurezas (residuo insoluble entre 0,04 y 2,5%).

Con el microscopio de polarización y empleando la técnica de grano suelto, en todas las muestras se identificó un predominio de agregados irregulares, con la característica birrefringencia de los carbonatos. Se reconocieron cristales de calcita (Figura 3), individuos cristalinos de cuarzo, escasos óxidos de hierro de comportamiento isótropo (Figura 4) y muy escasos individuos de plagioclasas, algunos de ellos mostrando su maclado polisintético [2].

La técnica por Difractometría por rayos X arrojó, en cada muestra, varios picos correspondientes a compuestos inorgánicos, como óxidos de calcio, silicatos de calcio y carbonatos de calcio [3], que se producen como consecuencia de la calcinación de la piedra caliza para la elaboración de cal. Además, se observó que algunos de estos picos pueden corresponder a calcita, mineral explotado en yacimientos cercanos y que puede haber sido acumulado en las escombreras junto con los desechos del horno y estériles procedentes de la explotación.

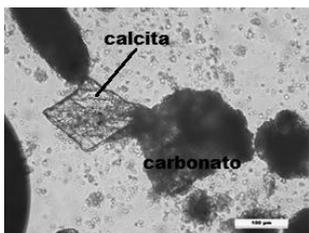


Figura 3

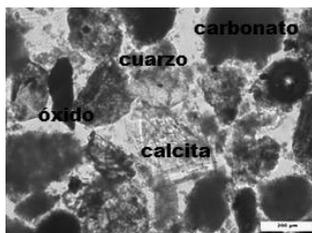


Figura 4

El empleo conjunto de aplicaciones informáticas e imágenes satelitales permitió identificar distintas zonas cubiertas por residuos mineros (Figura 5), los que fueron cuantificados en forma preliminar por área, totalizando unas 1.400.000 toneladas de residuos, cubriendo una superficie equivalente de 97 hectáreas. Tabla 1.

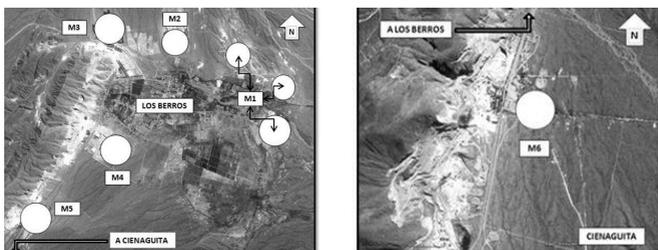


Figura 5. Ubicación de las zonas con residuos mineros que fueron evaluados.

Tabla 1. Cantidad de residuos de origen minero por área y total cubicados.

Zona	Superf.	Superf.	Altura	Volum.	Peso Especif.	Toneladas	Área Efva.	Tonelaje Neto
	ha	m <sup>2</sup>	m	m <sup>3</sup>	tn/m <sup>3</sup>	Tn	%	Tn
<b>M1</b>	28.1300	281.300	1	281.300	2,4	675.120	0,6	405.072
<b>M2</b>	6.8000	68.000	1	68.000	2,4	163.200	0,6	97.920
<b>M3</b>	16.5500	165.500	1	165.500	2,4	397.200	0,6	238.320
<b>M4</b>	21.7000	217.000	1	217.000	2,4	520.800	0,6	312.480
<b>M5</b>	11.7000	117.000	1	117.000	2,4	280.800	0,6	168.480
<b>M6</b>	11.6200	116.200	1	116.200		278.880	0,6	167.328
<b>Total</b>	96,5000	965.000	1	965.000	2,4	2.316.000	0,6	1.389.600

Por otro lado, estos residuos tienen la ventaja de ser inertes y al tener una concentración de CaO mayor al 44% los hace factibles de ser reutilizados, por ejemplo, como mejoradores de suelos acidificados.

## CONCLUSIONES

Los residuos mineros depositados en las escombreras están formados mayoritariamente por compuestos inorgánicos salidos del horno y que se forman por la calcinación de la caliza. Estos compuestos obedecen a agregados de óxidos, carbonatos y silicatos de calcio. También se detectaron otros minerales, como la calcita, proveniente de yacimientos cercanos y depositados en las mismas escombreras. La menor proporción mineralógica contenida en los residuos, solamente fue identificada bajo el microscopio, como el caso de cuarzo, feldspatos y óxidos.

Químicamente, las muestras arrojaron considerables contenidos de óxido de calcio, superior al 44%.

La cubicación preliminar de la cantidad de residuos mineros es del orden del 1.400.000 toneladas, que se ubican en distintas zonas del Distrito Minero Los Berros-Cienaguita cubriendo una superficie equivalente a las 97 ha.

Las características de los residuos estudiados y su importante cantidad justifican profundizar el estudio de alternativas de uso para su aprovechamiento, especialmente como mejoradores de suelos. Su reutilización tendría el doble propósito de agregarle valor económico tanto a los residuos como a los suelos recuperados, reduciendo además sus efectos negativos sobre el ambiente. De esta forma, los beneficios sociales, ambientales y económicos derivados del desar-

rollo productivo de esta propuesta serían enormes, considerando el aumento significativo y progresivo de los pasivos ambientales que produce la actividad calera.

## **REFERENCIAS**

1. Negrelli, Mirta M.; Soria María V.; Ramírez, Mónica S. Evolución espacial de la ocupación de los residuos mineros en un sector del Departamento Sarmiento, Provincia de San Juan, Argentina. Revista Tiempo y Espacio. Año 24-Vol. 31/201: 77-98. Universidad del Bío- Bío. Departamento de Ciencias Sociales. Chillán, Región del Bío-Bío, Chile. 2014
2. Kerr Paul F. Mineralogía Óptica. 3ra edición, 1965
3. Kostov, Ivan. Mineralogy. Oliver&Boyd. University of California. 1968

Identificando o potencial de pré-concentração para um minério de zinco silicatado utilizando fotoluminescência

Identifying pre-concentration potential for a silicate zinc ore by photoluminescence

Neto, D. J.<sup>1</sup>  
Mano, E. S.<sup>1</sup>  
Bergerman, M. G.<sup>1</sup>  
Chaves, A. P.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo, Avenida Professor Mello Moraes, 2373, São Paulo – SP, Brasil.  
dimasjneto@usp.br



## RESUMO

**A**lguns minerais que apresentam substituições na estrutura cristalina por íons ativadores, como ETR  $2+/3+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , exibem sinal luminescente quando excitados por radiação ultravioleta. Quando os elétrons destes íons são excitados para um nível de energia mais alto e então relaxam e retornam ao estado fundamental, uma energia é liberada como luz visível (luminescência). A willemita exibe uma forte luminescência verde sob a exposição ao UV de comprimento de onda curto (254 nm), quando o Zn é substituído por  $Mn^{2+}$  em coordenações tetraédricas. Por outro lado, calcita e dolomita, principais minerais de ganga que acompanham a willemita, exibem luminescência rosa, vermelha ou azul, dependendo do ativador presente e do comprimento de onda UV incidente. O objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de remoção de ganga grosseira em produto de britagem, para um minério de zinco, que exibe resposta luminescente ao UV. Para isso, determinou-se o grau de liberação da ganga em relação à willemita através da distinção pelo UV aliada a técnicas de análise de imagens com o Image J. Obteve-se um valor da ordem de 86 %, o que indica a existência de ganga livre no produto da britagem, passível de ser removida por algum método de concentração.

**Palavras Chave:** luminescência, análise de imagens, UV, zinco.

## ABSTRACT

Some minerals that present substitutions in the crystalline structure by metallic ions activators such as REE $2+/3+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  exhibit luminescence signal under ultraviolet radiation (UV). When the electron of these elements is excited by UV source for a higher energy level and then return to ground state, an energy is released as visible light, producing the luminescence. Willemite exhibits a very strong green luminescence at UV short waves (254 nm), when  $Mn^{2+}$  is in tetrahedral substitution to  $Zn^{2+}$ . On the other hand, calcite and dolomite, principal gangue, exhibits pink, red or blue luminescence depending on the activator and the incident wavelength. The aim of this research was to verify the possibility of barren waste rejection in crusher products from a zinc silicate ore that

exhibit green luminescence under UV. The liberation of the gangue was obtained from image analysis performed after exposure to UV radiation to distinguish willemite from calcite and dolomite gangue using the software Image J. A value of nearly 86 % was obtained, which indicates free gangue in the crush product that can be removed by some concentration method.

**Keywords:** luminescence, image analysis, UV radiation, zinc.

## INTRODUÇÃO

Alguns minerais, quando excitados com determinados tipos de energia, exibem como resposta a luminescência, ou seja, emissão de luz na região visível do espectro eletromagnético [1,2].

O mecanismo gerador de luz envolve a interação da energia incidente com os elétrons da estrutura cristalina fazendo-os saltar para níveis energéticos superiores. Além da excitação do elétron, há ainda outros processos de transferência de energia que podem ocorrer durante o relaxamento ao estado fundamental, que são vibrações de rede e/ou emissão de luz, e são essenciais para a compreensão do fenômeno de luminescência [4,5].

A luminescência também está intimamente relacionada a defeitos na estrutura cristalina, que introduzem níveis discretos de energia dentro do intervalo entre as bandas de valência e de condução. Os defeitos podem ser vacâncias, buracos de elétrons, defeitos de elétrons em ligações quebradas e/ou íons ativadores traços, como  $\text{ETR}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , que entram na estrutura do mineral [3,5].

Após a absorção de energia o elétron passa do nível energético mais baixo (estado fundamental) para níveis energéticos mais altos. Com o relaxamento, o elétron retorna a sua posição original emitindo fótons de luz visível (luminescência). Entretanto, este processo é mais complexo, pois existem etapas intermediárias entre a absorção e a emissão de luz [3,4,5].

O comprimento de onda da emissão de luminescência para cada elemento ativador varia de mineral para mineral e é específico para a estrutura do cristal hospedeiro.

A willemita que não contém impurezas mostra fraca luminescência. Entretanto, quando ativada com íons  $\text{Mn}^{2+}$  mostra uma luminescência

verde característica após a excitação por radiação UV de comprimento de onda curto (~254 nm). O  $Mn^{2+}$  tem probabilidade pequena de absorção de luz, entretanto nos silicatos, como no caso da willemita, o grupo silicato absorve o UV e transfere a energia para o manganês. Assim, a estrutura dos silicatos funciona como um sensibilizador [4,6].

Sabe-se que o tipo de átomo que cerca o  $Mn^{2+}$  e a sua posição na estrutura do mineral hospedeiro determinam em grande parte a cor da emissão. A emissão verde característica da willemita é, portanto, devida a substituição do  $Zn^{2+}$  em posições tetraédricas pelo  $Mn^{2+}$  [4,6].

As diferentes cores luminescentes dos minerais podem ser usadas para reconhecimento rápido e identificação de certas fases minerais e, também, podem fornecer noções de distribuição de um mineral em uma rocha. Além disso, aquisições de imagens com contraste de cores luminescentes entre as fases podem ser usadas para quantificar a presença de certos minerais por meio de ferramentas de análise de imagem [1,4].

O objetivo deste trabalho foi verificar o potencial de remoção de ganga grosseira em produto de britagem (pré-concentração), para um minério silicatado de zinco que exhibe resposta luminescente ao UV. Para isso, determinou-se o grau de liberação da ganga em relação a willemita (luminescência verde) por meio de tratamento de imagens utilizando o software Image J.

## METODOLOGIA

Uma amostra de minério de zinco silicatado foi coletada no circuito de britagem de um empreendimento mineiro brasileiro e já apresentava granulometria passante em 1/2 pølegada. A amostra foi homogeneizada em pilha alongada, da qual se retirou aproximadamente 1 kg de material para análise granulométrica nas malhas 6,35; 4,75; 1,18 e 0,85 mm. O restante da pilha foi peneirado em 1,18 mm para remoção da fração fina que representou o *by pass* de uma operação típica de pré-concentração. A partir do material retido (fração -12,7 +1,18 mm) preparou-se uma alíquota para análise mineralógica por meio de difração de raios X, retirou-se aproximadamente 1 kg que foi preparado para medidas de densidade real por picnometria e, também, separou-se outra alíquota de 1 kg para ensaio de afunda/flutua em líquido denso.

Seções polidas foram confeccionadas com as massas retidas da

análise granulométrica. As frações -12,7 +6,35 mm, -6,35 +4,75 mm e -4,75 +1,18 mm foram embutidas em resina epóxi, posteriormente polidas e levadas à excitação por luz UV de comprimento de onda curto (254 nm) para a aquisição de imagens de luminescência com contraste de cor entre as fases minerais. O registro fotográfico foi realizado por meio de uma câmera digital provida com sensor CCD. As fontes de luz UV utilizadas foram lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão, providas com filtros de vidros especiais [7].

As imagens obtidas foram tratadas no Image J (software de domínio público desenvolvido no National Institutes of Health, EUA) [8]. O objetivo do tratamento de imagens envolveu segmentar a área de cada partícula individual, em seguida, segmentar a área de fluorescência verde (willemita), de cada partícula, e, por fim, determinar as proporções de área verde e de área de ganga, que não apresentou resposta verde, para cada partícula. A rotina utilizada no software foi calibração da escala, ajuste de brilho e contraste, separação das partículas que estavam unidas, seleção das regiões de interesse (threshold color), e binarização (make binary).

De posse das proporções de área de willemita e de área de ganga das partículas, procedeu-se a análise modal e o cálculo da liberação da ganga em relação a willemita para as frações consideradas. A liberação foi determinada pelo método de Gaudin [9].

Um ensaio de afunda/flutua em líquidos densos foi adicionalmente realizado a fim de validar os resultados obtidos de liberação através do tratamento das imagens. Foram adotadas quatro densidades de corte diferentes, conforme expresso na Tabela 1. Estas densidades foram escolhidas baseando-se no peso específico dos principais minerais presentes nas amostras, willemita ( $\rho = 3,9 \sim 4,2 \text{ g/cm}^3$ ), dolomita ( $\rho = 2,85 \text{ g/cm}^3$ ) e hematita ( $\rho = 4,9 \sim 5,3 \text{ g/cm}^3$ ).

Tabela 1. Densidades de corte e respectivos líquidos densos utilizados.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Líquido denso
2,75	Bromofórmio (CHBr <sub>3</sub> ) diluído com álcool
2,85	Bromofórmio levemente diluído com álcool
2,95	Tetrabromoetano puro (CHBr <sub>2</sub> CHBr <sub>2</sub> )
3,05	Di-iodeto de metileno (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ) diluído com acetona

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra inicial está apresentada na Tabela 2 e mostra que 25 % da amostra é passante em 1,18 mm, ou seja, um quarto do material não alimentaria uma possível etapa de pré-concentração e constitui o *by pass* da operação. Em se tratando de pré-concentração por métodos densitários, a prática é remover a fração abaixo de 1 ou 2 mm, pois esta fração altera a reologia e a densidade do meio de separação.

Tabela 2. Distribuição granulométrica da amostra inicial.

Faixa (mm)	Massa Retida		Acumulado	
	(g)	(%)	Retido (%)	Passante (%)
-12,7 +6,35	301,5	29,6	29,6	70,4
-6,35 +4,75	124,5	12,2	41,9	58,1
-4,75 +1,18	333,6	32,8	74,7	25,3
-1,18 +0,85	52,4	5,2	79,8	20,2
-0,85	204,9	20,2	100,0	0,0
Total	1016,9	100,0	-	-

### Densidade real e mineralogia

A densidade real do material na faixa -12,7 +1,18 mm foi determinada em triplicata por picnometria [10]. A média foi de 3,11 g/cm<sup>3</sup>, com desvio padrão de 0,09.

A mineralogia da faixa -12,7 +1,18 mm foi determinada por difração de raios X, tendo fornecido o difratograma mostrado na Figura 1. Observa-se que a mineralogia da amostra é essencialmente composta por willemita (mineral de interesse), dolomita, quartzo, hematita e alguma clorita.

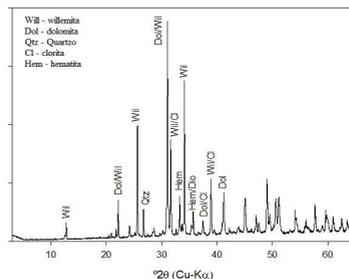


Figura 1. Difratograma do minério de zinco para a faixa -12,7 +1,18 mm.

## Tratamento de imagens e liberação da ganga

Determinou-se a liberação da ganga em relação à willemita por análise modal, após o processamento das imagens e quantificação das proporções de área de willemita e de área de ganga das partículas.

A Figura 2 (a) mostra a imagem resposta ao UV obtida para a fração -12,7 +6,35 mm, antes de ser processada no Image J.

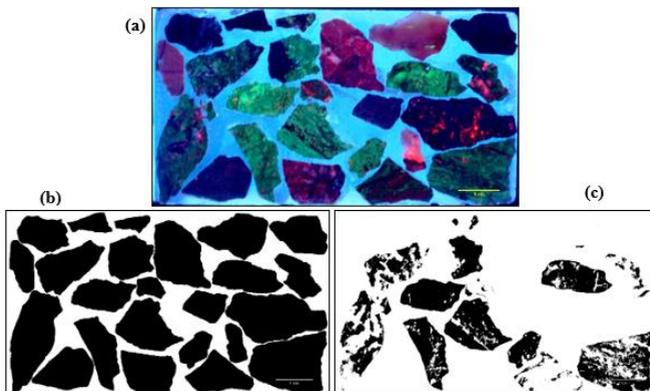


Figura 2. Resposta à excitação por UV de 250 nm em um minério willemítico em (a). Imagem binarizada das partículas individuais em (b) e imagem binarizada para as regiões de willemita (áreas de resposta verde).

Observa-se regiões de luminescência verde, característica da willemita, além, de regiões com luminescência avermelhada atribuída à dolomita e áreas que não exibem nenhuma resposta ao UV. A Figura 2 (b) e (c) mostram as imagens obtidas após o processamento. Em (b) tem-se a individualização dos grãos que permitiu quantificar a área total de cada partícula e em (c), apenas as regiões de luminescência verde foram individualizadas possibilitando a quantificação da área verde (willemita).

Para o cálculo de liberação da ganga, um número razoável de partículas foi contabilizado para as três frações granulométricas analisadas. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 3. Analisando-se as frações individualmente, nota-se que o maior grau de liberação da ganga em relação à willemita foi alcançado na faixa mais fina (-4,75 +1,18 mm). O grau de liberação total foi extremamente alto, quase 86 %, o que indica a existência de ganga livre no produto da

britagem, que pode ser removida por algum método de concentração que consiga tratar partículas na faixa -12,7 +1,18 mm sem grandes perdas de zinco. Desta forma, impede-se que material subeconômico siga no processo, melhorando a eficiência econômica e a produção do concentrador.

Tabela 3. Grau de liberação da ganga e teor de Zn estimado pela análise de imagem.

Faixa (mm)	Retido (%)	N° de partículas analisadas	Will (%)*	Zn (%) **	Grau de Liberação (%)	
					Ganga/will	Will/ganga
-12,7 +6,35	29,6	24	38,01	22,31	58,82	0,0
-6,35 +4,75	12,2	71	22,72	13,33	61,41	0,0
-4,75 +1,18	32,8	632	16,99	9,97	89,15	18,21
Total				15,42	<b>85,73</b>	14,74

\*Proporção em peso obtida a partir da análise modal, considerando densidade da willemita como 4,05 g/cm<sup>3</sup> e densidade total em cada fração como a densidade real encontrada.

\*\*Teor de Zn = produto entre coluna Will (%) e o zinco contido neste mineral (58,68%).

### Ensaio de Afunda/flutua

O ensaio de afunda/flutua foi realizado para confirmar o potencial de pré-concentração encontrado com o tratamento de imagens luminescentes. Os produtos gerados foram pesados e analisados quanto aos teores de zinco e dos principais deletérios. O balanço metalúrgico pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado metalúrgico do ensaio de afunda/flutua.

Fração (mm)	Produto	Massa		Teores				Distribuição (%)			
		(g)	(%)	Zn (%)	Fe (%)	CaO (%)	MgO (%)	Zn	Fe	CaO	MgO
-12,7 +1,18	d > 3,05	585,2	54,9	27,0	20,3	5,99	4,41	94,5	85,27	22,0	21,9
	2,95 < d < 3,05	54,9	5,15	4,54	4,39	23,4	17,4	1,49	1,73	8,07	8,12
	2,85 < d < 2,95	279,0	26,2	2,25	1,46	26,9	20,2	3,75	2,92	47,1	47,9
	2,75 < d < 2,85	140,2	13,1	0,32	9,91	25,5	18,2	0,27	9,97	22,5	21,7
	d < 2,75	6,64	0,62	0,21	2,07	8,03	5,85	0,01	0,10	0,34	0,33
	Total	1.066,0	100	15,7	13,07	14,9	11,1	100	100	100	100

Em termos de menores perdas de zinco para rejeito (flutuado) aliada ao maior descarte de massa, a densidade de corte de 2,95 foi a que proporcionou o melhor desempenho, com um descarte de quase 40 % da massa contendo apenas 1,58 % de teor de zinco. Isto resultou em um pré-concentrado (afundado) com recuperações de 96 % de

zinco e apenas 30 % de carbonatos, considerando o acumulado de flutuados e afundados.

O ensaio de afunda/flutua mostrou que é tecnicamente possível realizar a remoção de uma parcela considerável de material como ganga (40%) sem grandes perdas de zinco, o que corrobora para os resultados de liberação da ganga encontrados.

O teor de zinco estimado pela análise de imagem (15,42 % vide Tabela 3), aproximou do valor calculado no afunda/flutua (15,69%). Isso comprova que a resposta verde realmente se deve a willemita e mostra a veracidade da luminescência como uma técnica que pode ser implementada como sensores para fornecer informações em tempo real sobre o valor do minério de zinco.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que o grau de liberação da ganga em relação a willemita foi da ordem 86% e que existe ganga liberada no produto de britagem passível de ser eliminada antes do concentrador convencional.

O ensaio de afunda/flutua demonstrou que o minério de zinco pode ser pré-concentrado com um descarte prévio de aproximadamente 40% de massa como ganga sem perdas expressivas de Zn.

A luminescência excitada por radiação ultravioleta mostrou-se uma técnica eficiente e barata, além de não destrutiva, em que o contraste de cor entre as fases minerais permite distingui-las de maneira quantitativa, por meio de ferramentas de processamento de imagens como o Image J.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Nexa Resources pela doação das amostras, realização das análises químicas e concessão da bolsa de estudos em parceria com o CNPq (Projeto Inova Talentos), para o primeiro autor. Aos laboratórios LTM e LCT da EPUSP pela infraestrutura e apoio. Agradecemos também ao CNPq (Edital 449932/2014/1 e bolsa produtividade CT2016 – 308767/2016-0). Por fim, agradecemos ao Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP pelo suporte financeiro para participação dos autores no evento.

## REFERÊNCIAS

1. J. Götze. “Application of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in geosciences”. *Microscopy and Microanalysis*. 18, 1270-1284. 2012.
2. C. Klein, B. Dutrow. “Manual de ciência dos minerais”. Bookman. 23ª Edição. 2012.
3. L. Nasdala, J. Götze, J. M. Hanchar, M. Gaft, M. R. Krbetschek. “Luminescence techniques in earth sciences”. *EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 6, Chapter 2, 43-91. 2004.
4. J. Rakovan, G. Waychunas. “Luminescence in minerals”. *The Mineralogical Record*. 27, 7-19. 1996.
5. J. Götze. “Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials”. *Anal Bioanal Chem*. 374, 703–708. 2002.
6. R. J. R. S. B. Bhalla, W. White. “Intrinsic cathodoluminescence emission from willemite single crystals”. *Journal of Luminescence*. 4, 194-200. 1971.
7. R. Fosbury. “Fluorescence spectroscopy of minerals: 1 - Using a spectrometer”. *The Fluorescent Mineral Society*. 5 – 17. 2013.  
Image J, Image processing and analysis in java. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>. Acessado em 10/01/2018.  
R. Neumann, C. L. Schneider, A. A. Neto. “Parte II: Caracterização Tecnológica de Minérios”. In: *Tratamento de Minérios*. CETEM/MCT. 5ª Edição. 2010.
8. J. A. Sampaio, F. A. N. G. Silva. “. Determinação das densidades de sólidos e de polpa”. In: *Tratamento de minérios: práticas laboratoriais*. CETEM/MCT. 1ª Edição. 2007.

Estudio mineralógico y cuantificación por análisis digital de imagen de una mena Ag-Sn-Zn. Argentina.  
Aplicación a la mejora del proceso mineralúrgico

Mineralogy and quantification study by digital image analysis from a mena Ag-Sn-Zn. Argentina.  
Application to the improvement of the mineralurgical process

Elber Quispe<sup>1</sup>  
Javier Santos <sup>1</sup>  
Fernando Quispe<sup>1</sup>  
Graciela Castro<sup>1,2</sup>  
Mariel Negrelli<sup>1,2</sup>

---

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería de Minas, Av. Libertador 1109 (O) Capital 5400. San Juan.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Mineras Av. Libertador 1109 (O) Capital 5400. San Juan.



## RESUMEN

La mineralogía es una de las ciencias de mayor aplicación en la industria minera, por ello es importante conocer profundamente el comportamiento cualitativo y cuantitativo de los minerales en todas las fases del proceso minero.

En la actualidad existen diversas técnicas de estudio, que se apoyan en instrumentos costosos y de difícil mantenimiento como el Microscopio Electrónico de Barrido, Difracción de rayos X y Espectrómetros, que permiten obtener información cualitativa y cuantitativa de la mineralogía, de manera objetiva y precisa.

Con la aplicación de esta nueva técnica de análisis, “Análisis Digital de Imagen” (ADI) como complemento del estudio mineralógico óptico tradicional, ha podido determinar cuantitativamente las partículas de minerales presentes.

Para tal objetivo, las muestras analizadas pertenecen a una mena de Sn-Ag-Zn correspondiente a un depósito diseminado de baja ley, encontrándose sulfosales portadoras de plata.

Mediante microscopía óptica y el empleo del software de ADI se analizaron muestra cabeza, concentrado y cola, identificando las especies minerales y cuantificación de las mismas. Para la confirmación de partículas muy finas de sulfosales de plata contenidas en el concentrado, se utilizó el método de Difracción de Rayos X y SEM - EDS.

Los resultados muestran que la aplicación de estas técnicas brinda al mineralurgista información cuantitativa de tipo mineralógico, para su investigación.

El porcentaje en peso de los minerales valiosos en el concentrado, es aproximadamente 4,5 a 5 %. Las especies valiosas que se identificaron a través de Difracción de Rayos X fueron: Argentopirita, Pirargirita, Wurtzita-2H, Freibergita, Esfalerita, Ramdhorita, Pirquitasita, Fizelyta y Dickita.

**Palabras Clave:** Análisis Digital de Imagen,

## ABSTRACT

Mineralogy is one of the most applied sciences in the mining industry, so it is important to know deeply the qualitative and quantitative behavior of minerals in all phases of the mining process.

At present, there are several study techniques that rely on expensive and difficult maintenance instruments such as the Scanning Electron Microscope, X-ray Diffraction and Spectrometers, which allow to obtain qualitative and quantitative information of the mineralogy, objectively and precisely.

With the application of this new analysis technique, “Digital Image Analysis” (ADI) as a complement to the traditional optical mineralogical study, has been able to quantitatively determine the mineral particles present.

For this purpose, the analyzed samples belong to a Sn-Ag-Zn ore corresponding to a low-grade disseminated deposit, with sulfosal silver carriers being found.

By means of optical microscopy and the use of the ADI software, head, concentrate and tail samples were analyzed, identifying the mineral species and quantifying them. For the confirmation of very fine silver sulfosal particles contained in the concentrate, the X-Ray Diffraction and SEM-EDS method was used.

The results show that the application of these techniques gives the mineralurgist quantitative information of mineralogical type, for its investigation.

The percentage by weight of the valuable minerals in the concentrate is approximately 4.5 to 5%. The valuable species that were identified through X-ray diffraction were: Argentopyrite, Pirargirita, Wurtzita-2H, Freibergita, Sphalerite, Ramdhorita, Pirquitasita, Fizeleyta and Dickita.

**Keywords:** Digital Image Analysis

## INTRODUCCIÓN

El estudio mineralógico de una mena abarca partes cualitativas y cuantitativas como la identificación, descripción, análisis y cuantificación, entre otros. Los métodos y procesos que podemos utilizar para implicar el estudio mineralógico son variados y su uso va a depender de la muestra problema que se requiera analizar. El presente trabajo, se basa en el análisis de una mena metálica de Ag – Sn – Zn mediante microscopía óptica por reflexión, con el apoyo de la técnica ADI. Por tal motivo, el objetivo de ésta investigación, es presentar las posibilidades que ofrece la técnica de ADI (Análisis digital de imagen) como

complemento de las técnicas tradicionales de microscopía. Concretamente, su aplicación se enfoca en la cuantificación automática y/o semiautomática de parámetros geométricos de fases minerales presentes en probetas pulidas.

La parte cualitativa del estudio mineralógico se basa en la identificación de fases minerales visibles en probetas pulidas mediante ADI y microscopio de reflexión. Para su desenlace, ha sido necesario obtener una probeta de muestra óptima y homogénea procurando una calidad de pulido buena, normalizar la puesta a punto del software ADI y aplicar el análisis sobre la imagen en color obtenida.

La técnica de análisis digital de imagen pretende ofrecer un soporte numérico de cuantificación que complementen a los estudios tradicionales de microscopía. Para obtener resultados confiables, cada paso del procedimiento de ADI debe ser desarrollado siguiendo una metodología rígida que garantice la reproducibilidad de las medidas y la identificación de las posibles fuentes de error. (Berrezueta, 2002).

La representatividad estadística de las medidas obtenidas del conjunto de imágenes, estará condicionada al cumplimiento de un estricto proceso de muestreo en la selección de la muestra. Esto es, cumplir el requisito de aleatoriedad a fin de que la imagen no represente una infama parte del producto a caracterizar. Es importante además mencionar que una imagen digital es tan solo una representación bidimensional del cuerpo u objeto tridimensional a caracterizar.

El uso de imágenes, en la cuantificación mineralógica, representa un avance en comparación a técnicas como el conteo de puntos (Pirard, 2004; Berrezueta, 2004) y una alternativa menos costosa a sistemas más desarrollados como Quantitative Evaluation of Materials by Electron Microscopy (QEMSCAN) o Mineral Liberation Analyzer (MLA) sistemas basados en la microscopía electrónica. La técnica ADI, en comparación a los demás sistemas, ofrece una mayor versatilidad, agilidad y sistematización, lo que permite aumentar la base de observación y automatizar el tratamiento matemático de los datos, generando resultados más fiables y rápidos.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

La metodología del trabajo consistió en realizar una caracteriza-

ción química y mineralógica de la muestra obtenida en las diferentes etapas del tratamiento mineral por flotación: M1 (Alimentación), M2 (Concentrado Final) y M3 (Cola Final).

La caracterización química de las muestras M1 y de los diferentes productos (M2 y M3) se efectuó por el método ICP (plasma de acoplamiento inductivo).

La caracterización mineralógica fue realizada por el siguiente instrumental:

Microscopio Óptico de Polarización Leica DM 2700 P con luz reflejada y transmitida. Provisto de una cámara de video Leica DFC 295 incorporada, con un software computarizado para tratamiento de imágenes (ADI).

Equipo de Difracción de Rayos X Shimadzu modelo 6100, radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,540600 \text{ \AA}$ ) y Monocromador CM-3121, operado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión y con un ángulo de barrido ( $2\theta$ ) comprendido entre  $5^\circ$  y  $90^\circ$ . Para la interpretación de fases minerales, se empleó el software Match! 3, comparando el difractograma experimental con las distintas especies minerales insertas en la base de datos COD (Crystallography Open Database).

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM-EDS), modelo EVO MA10W, original Carl Zeiss.

El análisis cuantitativo fue llevado a cabo por medio del microscopio óptico. Se basó en la medición de áreas y el uso del peso específico sostenido en el principio de "De Lesse", mediante la aplicación del software de Análisis de Imágenes (ADI).

Las muestras analizadas fueron preparadas en probetas pulidas y con una granulometría de tamaño  $-70\# +100\#$  para luz reflejada, para luz transmitida, muestras en grano suelto con líquido de inmersión ( $n=1,54$ ).

La metodología llevada a cabo para la cuantificación se describe a continuación:

1. Adquisición de imagen, mediante el software LAS V4.4, procurando obtener unas series de imágenes a color que sean nítidas y homogéneas.
2. Procesamiento de imagen utilizando ADI, el software opera mediante varias secuencias de herramientas, la misma sigue el siguiente orden: selección de imagen, pre filtro de imagen, ajuste de umbral, pre filtro binario, edición binaria, selección resultado, histo-

grama.

De todos estos pasos mencionados, el más importante es el ajuste de umbral puesto que con el mismo distinguimos las fases de la especie mineral que se desea analizar en el momento. La muestra en cuestión posee tres especies de interés por lo que se tendrá que ajustar el umbral la misma cantidad para el análisis de las distintas especies presentes.

Requerimos el uso de los prefiltros para lograr una buena diferenciación de las especies en cada imagen, en tanto con la edición binaria corregimos las anomalías que se presentaron a lo largo de los análisis. El resultado que nos interesa es porcentaje de área, este valor ADI lo expresa mediante histogramas y números.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de cuantificación mineralógica demostraron que se encuentran en correlación con los ensayos químicos realizados sobre las muestras.

### a. Caracterización Química

La Tabla 1 presenta los resultados del análisis químico de las tres muestras suministradas por la flotación:

Tabla 1: Resultados del Análisis Químico

Muestra	Ag (%)	Zn (%)	Fe (%)
Alimentación	0,014214	0,24	5,83
Concentrado Final	2,0648	5,06	8,21
Cola Final	0,004491	0,22	5,82

### b. Caracterización Mineralógica

#### Análisis Cualitativo

Con la microscopía óptica, se pudo observar la presencia de minerales transparentes y opacos. Los minerales transparente corresponden principalmente a cuarzo, feldspatos y minerales de arcillas (Figura 1). Los opacos reconocidos fueron pirita y esfalerita. Éste último presentaba inclusiones de partículas de calcopiritas y probables sulfosales (Figura 2).

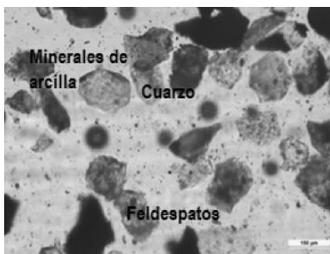


Figura 1. Minerales transparentes

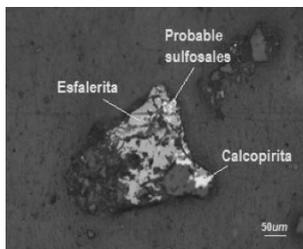


Figura 2. Minerales opacos

Para corroborar las especies minerales se realizó DRX en cada una de las muestras. A manera de ejemplo se expone el difractograma perteneciente a la M2 (Figura 3).

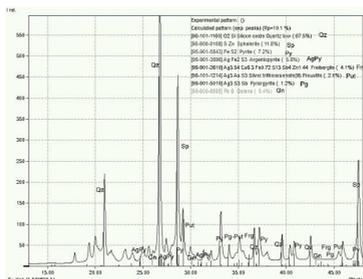
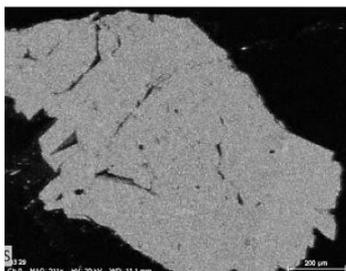
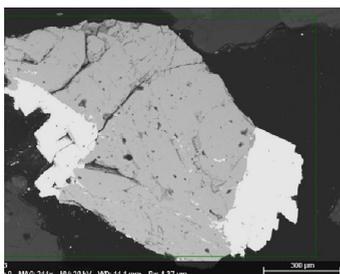


Figura 3: Difractograma correspondiente a la muestra Concentrado

Mediante el empleo de la técnica por microscopía electrónica de barrido (SEM- EDS) permitió identificar la presencia de la plata en la mena (Figura 4).



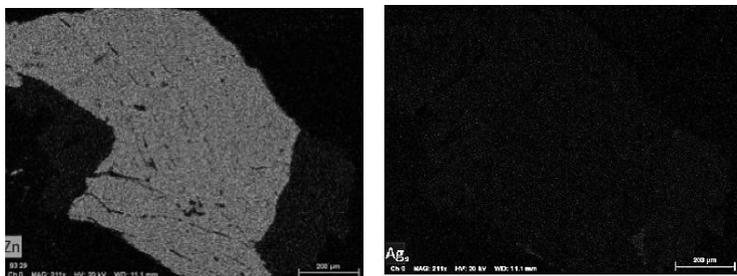


Figura 4: Fotomicrografía mostrando la presencia de plata en la esfalerita.

### Análisis Cuantitativo

Para la cuantificación se utilizaron un número de 40 fotografías por cada briqueta de muestra, donde una fotografía incluye dentro de su campo un promedio aproximadamente de 50 partículas, lo que indica que se contaron aproximadamente 2000 partículas en total por muestra analizada. Las partículas contabilizadas correspondieron a esfalerita, pirita y ganga. En el caso de las sulfosales, no se pueden contabilizar a través del ADI, por lo que se estimó el contenido en la esfalerita presente. Además se relacionó la cuantificación mineralógica con los resultados obtenidos en la caracterización química.

En la Tabla 2 se muestra los resultados obtenidos por análisis de imágenes y porcentaje en peso de los minerales en cada muestra.

Minerales	Sulfosales	Esfalerita	Pirita	Gangas y otros	Total
Alimentación	0,007	0,090	2,487	97,416	100
Concentrado Final	1,046	1,971	3,695	93,288	100
Cola Final	0,002	0,091	2,468	97,441	100

Alimentación					
Mineral	Porcentaje de área	Peso Específico	Ley %	Elementos	%
Sulfosales	0,007	5,22	0,38	Ag	0,014
Esfalerita	0,091	4	0,64	Zn	0,233
Pirita	2,481	5	0,45	Fe	5,582

<b>Concentrado final</b>					
<b>Mineral</b>	<b>Porcentaje de área</b>	<b>Peso Especifico</b>	<b>Ley %</b>	<b>Elementos</b>	<b>%</b>
<b>Sulfosales</b>	1,046	5,22	0,38	Ag	2,075
<b>Esfalerita</b>	1,973	4	0,64	Zn	5,051
<b>Cola</b>					
<b>Mineral</b>	<b>Porcentaje de área</b>	<b>Peso Especifico</b>	<b>Ley %</b>	<b>Elementos</b>	<b>%</b>
<b>Sulfosales</b>	0,002	5,22	0,38	Ag	0,004
<b>Esfalerita</b>	0,092	4	0,64	Zn	0,236
<b>Pirita</b>	2,462	5	0,45	Fe	5,54

Tabla 2. Resultados por ADI de las muestras Alimentación, Concentrado Final y Cola Final.

Las texturas que presentan las sulfosales se encuadran en el tipo de intercrecimiento de partículas denominado “Emulsión”, en donde una de las fases de éstas se encuentra en forma de minúsculas inclusiones diseminadas dentro de la otra fase.

Este tipo de intercrecimiento responde para el proceso de flotación la fase más abundante, ya que generalmente estas pequeñas inclusiones no suelen superar el 5 % del volumen total de la partícula binaria. Además, su tamaño suele ser inferior a 5  $\mu\text{m}$ , lo cual hace inviable su recuperación por remolienda.

## CONCLUSIONES

La utilización del método ADI en la aplicación de un caso real, ha puesto de manifiesto que la metodología desarrollada es capaz de caracterizar cuantitativamente el tipo de intercrecimiento mineral y proporcionar gran cantidad de información a la que actualmente no todos los mineralurgista pueden acceder mediante el uso de estos sistemas.

En estos casos, el método desarrollado resulta especialmente útil, ya que proporciona información detallada sobre las características texturales de las partículas para cada tipo de intercrecimiento.

Mediante el análisis por microscopía óptica, se identificaron las siguientes especies minerales cuarzo, feldespatos, minerales de arcillas, esfalerita, calcopirita, pirita y probables sulfosales de plata.

Con la aplicación de DRX se pudo corroborar las especies minerales presentes y además, poder distinguir los minerales arcillosos y las variedades de las sulfosales de plata.

Con la técnica de SEM-EDS, se confirmó la inclusión de la plata

en la esfalerita.

## REFERENCIAS

1. Berrezueta, E. y Castroviejo, R. Reconocimiento automatizado de menas metálicas mediante análisis digital de imagen: un apoyo al proceso mineralúrgico. I: ensayo metodológico. Rev. Metalurgia, 43 (4), 294-309. 2007.
2. Berrezueta, E. Caracterización de Menas Metálicas mediante Análisis Digital de Imagen: investigación de un sistema experto aplicable a problemas mineros. Tesis Doctoral (Dir. R. Castroviejo), Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. 2004.
3. Castroviejo, R., Catalina J. C., Bernhardt H.-J, Espí J. A., Eric Pirard, Samper J., Pérez-Barnuevo L. Caracterización y Cuantificación automatizada de menas metálicas mediante Visión Artificial". Simposio Avances recientes en Mineralogía aplicados a Geometalurgia. R4, XIII Congreso Latinoamericano de Geología. Lima (Perú). 2008.

Evaluación del efecto de los surfactantes en la tensión superficial en el proceso de flotación

Evaluation of surfactants' effect on surface tension in the flotation process

Santos, A.L.A.<sup>1</sup>

Tavares, F.R.<sup>2</sup>

Gomes, A.C.F.<sup>3</sup>

Viana, P.R.M.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, Belo Horizonte, 31270-901, Brasil.

<sup>2</sup>Resource Capital Funds, Av. Nueva Costanera 4040, #31 – Vitacura, Santiago, 7630000, Chile.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Mato Grosso - Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367 – Boa Esperança, Cuiabá, 78060-900, Brasil.

Contacto: [alassantos@ymail.com](mailto:alassantos@ymail.com)



## RESUMO

A redução da tensão superficial é necessária para manter a espuma estável durante o processo de transporte de partículas minerais da polpa. Embora os estudos de flotação tenham sido feitos com reagentes comerciais que atuam na tensão superficial, pouca ou nenhuma informação sobre estes reagentes está disponível publicamente. A obtenção de dados e estudos aprofundados sobre Concentração Crítica de Micelas (CMC) e Concentração Crítica de Hemi-Micelas (CHMC) poderiam melhorar a aplicação de surfactantes. O objetivo deste trabalho é compreender a influência de aminas com diferentes comprimentos de cadeias hidrocarbônicas (C6, C12 e C16), sulfonatos (C8 e C12), CTAB, oleato de sódio e Flotigan EDA na tensão superficial e no CHMC do sistema reagente/quartzo. Soluções diluídas destes reagentes foram preparadas em concentrações de  $1 \times 10^{-6}$  mol/L a 1 mol/L. A tensão superficial foi medida pelo método do anel no tensiômetro K10ST Kruss e o CHMC foi obtido a partir de micro-flotação de quartzo em tubo de Hallimond. As medidas de tensão superficial indicaram que a região polar do surfactante é a principal responsável por reduzir os níveis de tensão superficial de 76 mN/m para 37 ou 27 mN/m, uma vez que não houve diferenças significativas nos valores de tensão superficial na CMC para uma dada classe de coletores (grupo hidrofílico). O aumento da cadeia hidrocarbônica no surfactante contribuiu positivamente para diminuir a tensão da interface líquido-gás, atingindo a CMC em concentrações mais baixas. Além disso, há uma correlação direta entre CMC e CHMC para o sistema reagente/quartzo.

**Palavras Chaves:** Surfactantes, Tensão superficial, Concentração Micelar Crítica, Microflotação.

## ABSTRACT

The reduction of surface tension is required to keep the froth stable during the process of carrying out mineral particles from the pulp. Although froth flotation studies have been done with commercial reagents that act on the surface tension, little or no reagent information is publicly available. Considering that, obtaining data and deepening studies on Critical Micelle Concentration (CMC) and Critical Hemi-

Micelle Concentration (CHMC) could improve surfactants' application. The aim of this paper is to understand the influence of amines with different hydrocarbonic chain lengths (C6, C12 and C16), sulfonates (C8 e C12), CTAB, sodium oleate and Flotigan EDA in the surface tension and at the CHMC of a reagent/quartz system. Diluted solutions of these reagent were prepared to concentrations of  $1 \times 10^{-6}$  mol/L to 1 mol/L. Surface tension was measured by ring method in the K10ST Kruss tensiometer and CHMC was obtained from micro flotation of quartz in Hallimond tube. The surface tension measurements indicate that the surfactant polar region is the main responsible for reducing the surface tension levels from 76 mN/m to 37 or 27 mN/m, once there were no significant differences in the surface tension values at the CMC for a given collector class (hydrophilic group). The surfactant's increase in hydrocarbonic chain length contributes positively to drive down the liquid-air interface tension, reaching the CMC at lower concentrations. Furthermore, there is a straight correlation between CMC and CHMC for the reagent/quartz system.

**Keywords:** Surfactants, Surface tension, Critical Micelle Concentration, Microflotation.

## INTRODUÇÃO

A química de interfaces e de sistemas coloidais está diretamente relacionada com o processo de beneficiamento mineral por meio da flotação, processo de separação de minerais que explora propriedades de superfície (hidrofobicidade) dos minerais presentes. A hidrofobicidade pode ser induzida através de reagentes químicos, surfactantes, que impõe condições físico-químicas específicas às espécies minerais, através do seu duplo caráter de interação [1].

Os surfactantes, em flotação, atuam não só na interface sólido-líquido, também chamado de coletores, como podem atuar na interface líquido-gás, conhecido como espumantes. Na interface líquido-gás tem-se o fenômeno da tensão superficial que pode ser definida considerando conceitos mecânicos, termodinâmicos e químico.

Define-se, portanto, tensão superficial como a tensão na qual as moléculas de superfície estão submetidas e que tendem a levar essas

moléculas para o interior do líquido onde as forças de atração encontram-se em todas as direções promovendo uma resultante nula. Assim, para aumentar a tensão superficial é necessário transmitir moléculas do interior do líquido para a superfície [2]. Termodinamicamente, define-se tensão superficial ( $g$ ) como a razão entre o trabalho externo reversível ( $W$ ) necessário para aumentar de um valor ( $A$ ) a área da interface do líquido, através da equação (1) [3].

$$g = \frac{W}{A} \quad (1)$$

O comportamento dos surfactantes em solução é adsorver/concentrar na superfície e reduzir a tensão superficial até que se atinja um valor mínimo e constante independente da concentração do surfactante. A *concentração micelar crítica* (CMC) representa concentração a partir da qual não ocorre mais adsorção do surfatante na interface líquido-gás mesmo com a adição de mais espécies do surfactante na solução.

Segundo Viana [4], os estudos realizados por Gaudin e Fuersteman na década de 50 levaram à formulação da teoria ou modelo da hemimicela. Em analogia com o processo de formação de micelas em solução as hemimicelas correspondem a adsorção do reagente na interface sólido-líquido em que os reagentes se orientam com a parte polar para o sólido e apolar para o líquido, para que possa interagir com as bolhas de ar do sistema de flotação.

Este trabalho objetiva avaliar a redução na tensão superficial promovida por diversos reagentes afim de compreender a influência de aminas com diferentes comprimentos de cadeias hidrocarbônicas (C6, C12 e C16), sulfonatos (C8 e C12), CTAB, oleato de sódio e Flotigan EDA na tensão superficial e no CHMC do sistema reagente/quartzo.

## PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas soluções estoque com a maior concentração possível dos reagentes mais empregados e estudados para a flotação (Tabela 1), visto que os reagentes utilizados apresentam baixa solubilidade. A partir da solubilidade de cada reagente determinou-se a massa necessária para preparar uma solução concentrada em um balão de 2 L e soluções estoque foram preparadas. Soluções para análise de

tensão superficial foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em água deionizada, mantendo-se o pH da solução inalterado (original).

Tabela 1 – Principais reagentes ionizáveis não-tio empregados em flotação

Reagente	Peso molecular (g/mol)	Fórmula química	Referência Bibliográfica
Octilamina	129,24	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-NH}_2$	[4]
Dodecilamina	185,35	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-NH}_2$	[4]
Hexadecilamina	241,46	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-NH}_2$	[4]
Octilsulfonato de Sódio	216,27	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-SO}_3\text{Na}$	[4]
Dodecilsulfonato de Sódio	272,38	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-SO}_3\text{Na}$	[4]
Flotigam EDA	215,37	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$	[5]
Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)	364,45	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N(Br)(CH}_3\text{)}_3$	[5]
Oleato de Sódio	282,5	$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_7\text{CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{COONa}$	[4]

As medidas de tensão superficial foram realizadas utilizando-se o Tensiômetro digital K10ST da KRUSS, aplicando o método do anel. Neste método a solução a ser analisada é colocada em uma placa de petri com capacidade para 40mL e disposta em plataforma elevatória do equipamento para que o anel fique imerso na solução. A plataforma é deslocada para baixo criando um filme líquido entre o anel e a superfície da solução sendo estirado até que a força máxima seja registrada.

A tensão superficial ( $\sigma$ ) pode ser calculada a partir da equação (2), que relaciona a força máxima, onde há o rompimento da película ( $F_{\max}$ ), o peso do líquido no filme ( $F_v$ ), ângulo de contato ( $\theta$ ), e do comprimento do filme líquido (L).

$$\sigma = \left( \frac{F_{\max} - F_v}{L \cos \theta} \right) \quad (2)$$

A determinação da concentração micelar crítica (CMC) foi realizada através da medição da tensão superficial para soluções de diferentes concentrações do surfatante e interpretadas a partir do gráfico de Tensão superficial x Concentração do surfatante.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação das tensões superficiais

A figura 1 mostra os resultados dos testes de determinação da tensão superficial para as aminas de diferentes tamanhos de cadeia

hidrocarbônica (C8 – octilamina, C12 – dodecilamina, C16 – hexadecilamina). Observa-se que para uma dada concentração têm-se valores de tensão distintos. A tensão decresce com o aumento de R, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica do reagente, menor é o valor da tensão em uma dada concentração. Essa observação indica que o reagente de maior cadeia carbônica tende a se concentrar na interface líquido-gás, uma vez que a redução da tensão superficial para pequenas variações de concentração é mais pronunciada na hexadecilamina. Em termos energéticos, a manutenção da hexametilamina em solução (imersa) requer mais energia pois a interação da cadeia (apolar) com a água é desfavorável.

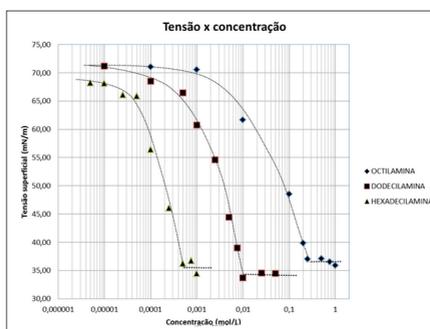


Figura 1 – Variação da tensão superficial para aminas de diferentes cadeias carbônicas (C8, C12 e C16).

Embora o perfil de redução da tensão superficial seja diferente para as três aminas avaliadas, o valor final obtido é aproximadamente o mesmo. A tabela 1 mostra os valores obtidos para a CMC desses reagentes. A pequena variação nos valores de tensão na CMC indica que a adsorção na superfície líquido-gás é influenciada, em maior parte, pelo grupo polar do reagente. Do ponto de vista físico-químico, as forças intermoleculares presentes entre as partes polares do reagente são maiores quando comparadas às forças de interação entre as cadeias carbônicas do reagente.

Tabela 1 – Valores de Tensão superficial e CMC para as aminas de diferentes tamanhos de cadeia carbônica

Reagente	Tensão superficial (mN/m)	CMC (mol/L)
Octilamina (C8)	37,0	0,3
Dodecilamina (C12)	34,5	0,01
Hexadecilamina (C16)	36,3	0,0005

A figura 2 apresenta os resultados de tensão superficial obtidos com o CTAB, oleato de sódio e Flotigan EDA. Comparativamente às aminas, tanto oleato de sódio, como Flotigan EDA apresentam uma redução maior da tensão superficial. O oleato de sódio, apesar de possuir cadeia carbônica mais extensa que hexadecilamina, visto que o oleato em solução aquosa possui interações íon-dipolo (mais intenso), enquanto a hexadecilamina possui interações dipolo-dipolo (menos intensas). Assim, observa-se uma redução da tensão superficial mais pronunciada em concentrações menores. Além disso, o valor da tensão atingida na CMC é menor que a tensão obtida para as soluções das aminas (27 mN/m para oleato e Flotigan, e 37mN/m para as aminas), refletindo também em interações mais intensas entre o grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) que o grupo amina ( $\text{NH}_2$ ).

O CTAB, por outro lado, apresenta uma cadeia carbônica de maior tamanho (C16), entretanto, sua cabeça polar apresenta ainda carbonos que contribuem para reduzir a interação com a água reduzindo a tensão superficial em menor escala. A CMC atingida foi com a tensão superficial de 38,5mN/m, semelhante àquela obtida pelas aminas, que também possuem uma cabeça não iônica.

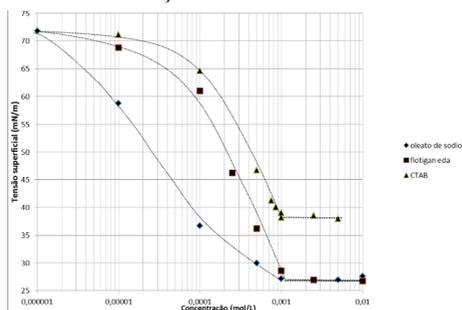


Figura 2 – Variação da tensão superficial para CTAB, Flotigan EDA e Oleato de sódio para diferentes concentrações.

A identificação da CMC nos sulfonatos utilizados (C8 e C12) apresentou maior dificuldade, foram necessárias soluções de maiores concentrações, acima de  $8 \times 10^{-3}$  mol/L, entretanto, nas condições de pH naturais não foi possível solubilizar o dodecilsulfonato de sódio. Assim sendo, é razoável concluir que a CMC do dodecilsulfonato de sódio ocorre em  $6 \times 10^{-3}$  mol/L. O sulfonato de cadeia menor possui solubilidade mais elevada e atinge sua CMC em concentrações de 0,5 mol/L. Em ambos os casos a tensão superficial mínima atingida é da ordem de 40mN/m, corroborando o fato de que a cabeça polar estabelece a redução máxima da tensão superficial e que o tamanho da cadeia hidrocarbônica estabelece a evolução da tensão superficial.

### Relações CMC x CHMC:

Os valores encontrados de CMC com os de CHMC encontrados no estudo de Viana [4] foram comparados e observou-se que existe uma relação linear (log-log) entre a concentração micelar crítica e a concentração crítica de formação de hemimicelas para o sistema reagente-quartzo. Com o aumento no comprimento da cadeia carbônica, ocorre uma menor diferença entre a CMC e a CHMC na flotação de quartzo. A figura 3 evidencia a redução da CHMC em uma unidade de grandeza para cada conjunto de 4 carbonos (C8, C12 e C16), enquanto a CMC apresenta variações distintas.

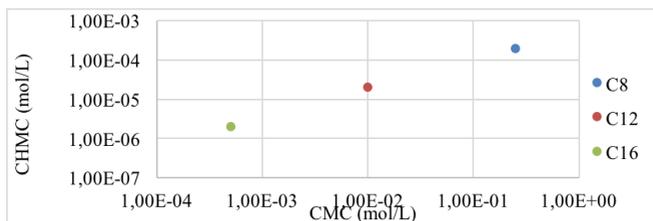


Figura 3: CMC vs CHMC para o sistema quartzo aminas primárias de cadeias contendo 8,12 e 16 carbonos.

### CONCLUSÃO

A variação da tensão superficial depende diretamente do comprimento da cadeia hidrocarbônica do reagente, sendo maiores nos reagentes de maior cadeia hidrocarbônica. A cabeça polar do surfatante é responsável pelo patamar de valor mínimo de tensão atingido. Assim, quanto maior a cadeia hidrocarbônica do reagente mais rapidamente

ele se adsorve a interface líquido-gás, e quanto maior caráter polar a cabeça do surfatante apresentar, menor será a tensão na CMC. Dessa forma, as aminas avaliadas reduziram a tensão superficial da água para 37 mN/m e os sulfonatos para 40 mN/m. Existe ainda, uma relação linear entre CHMC e comprimento de cadeia carbônica, ficando essa relação estabelecida em uma ordem de grandeza para cada conjunto de 4 carbonos, a mesma relação não pode ser obtida para a CMC.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPEMIG, instituições de apoio à pesquisa, pelo suporte financeiro ao projeto.

### **REFERÊNCIAS**

1. A.E.C. Peres, A. C. Araújo. “A flotação como operação unitária no tratamento de minérios” In: A.P. Chaves (Org). “Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil”. Editora Signus. 2009. p1-39.
2. J. Aguila-Hernández, A. Trejo, J. Garcia-Fadrique. “Surface tension of aqueous solutions of alkanolamines: single amines, blended amines and systems with nonionic surfactants”. Fluid Phase Equilibria. 185,165-175. 2001.
3. J. Leja. “Surface chemistry of froth flotation”. Plenum Press. 1982.
4. P.R.M. Viana. “Flotação de espodumênio, microclima, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e misturas de coletores”. Doctoral Tesis. Escola de Engenharia, UFMG. Belo Horizonte. 2006.
5. O.M.S. Rodrigues. “Estudos de flotação de caulinita”. Master Tesis. Escola de Engenharia, UFMG. Belo Horizonte. 2009.

Preparación, caracterización y evaluación preliminar de pellets de base mineral para la remoción de arsénico en aguas

Preparation, characterization and preliminary evaluation of mineral based pellets for the removal of arsenic in waters

Edgardo Soto<sup>1</sup>  
María J. Gonzalez<sup>2</sup>  
Lía Botto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CINDECA-CONICET, FCE, UNLP. Calle 47 N° 257, La Plata, 1900, Argentina.

<sup>2</sup>INREMI-CICPBA, FCNyM, UNLP. 64 y 120, La Plata, 1900, Argentina.

<sup>3</sup>CEQUINOR- CONICET, FCE, UNLP. Boulevard 120 e/60 y 64 N° 1465, La Plata, 1900, Argentina.

[marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar](mailto:marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar)

## RESUMEN

El arsénico, contaminante geogénico de aguas subterráneas, que afecta a gran parte del centro y norte del país, conduce a la grave patología hidroarsenismo crónico regional endémico (HACRE). Por su peligrosidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado para su concentración un límite máximo de  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Son numerosas las técnicas de tratamiento propuestas para su eliminación. La adsorción utilizando sistemas oxídicos conteniendo cationes trivalentes como Fe y Al, procede mediante el mecanismo de formación superficial de complejos M-O-As, destacándose por su simplicidad y bajo costo. En base a trabajos previos usando geo-adsorbentes constituidos por aluminosilicatos ricos en hierro (proceso “batch”), en esta comunicación se reporta como alternativa la formación de pellets conteniendo mezclas variables de mineral, materiales cementíceos (ligantes) y otros aditivos. En una primera etapa se procedió a la preparación y análisis de diferentes parámetros operativos que conduzcan a la eficiencia del proceso batch de adsorción (tamaño de pellets, proporción de los componentes, relación masa pellets/agua). La caracterización de las materias primas y de los productos resultantes así como la eficiencia de adsorción fue realizada usando diferentes técnicas de análisis como difracción de rayos X (DRX), medidas de superficie BET, microscopía electrónica SEM-EDS y análisis químico. Los pellets conteniendo 20% de cemento de aluminato cálcico fueron los más aptos para el proceso de remoción de As. Sin embargo, la relación masa/volumen debe ser cuidadosamente seleccionada para prevenir los problemas de pH final, turbidez y concentración final de Al.

**Palabras Clave:** adsorción de As, pellets de base mineral, ligantes cementíceos.

## ABSTRACT

Arsenic pollution of groundwater, from geological origin, particularly affects Center and North of Argentina, leading to a pathology known as chronic arsenic poisoning or arsenism. Because

its toxicity, World Health Organization (WHO) has set a maximum limit of  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  for the As concentration. Although the literature reports a great number of removal techniques, the adsorption by means of oxide systems, containing Fe(III) and Al(III) active species, has prove to be an economic and reliable technique. Adsorption proceeds through the formation of M-O-As surface complexes. On the basis of previous works that use iron-rich aluminosilicates as adsorbents in batch process, this communication reports, as alternative process, the formation of pellets containing an active iron-rich clay mineral. Pellets were prepared from variable mixtures of mineral with binders (calcium aluminate cement and Portland cement) and other additives to increase strength and surface properties. In this first stage, it is reported the characterization of the raw materials and the pellets as well as the adsorption efficiency for removing arsenic. Different operating parameters that lead to the efficiency of the batch adsorption process (pellet size, proportion of the components, pellet-mass/water-volume ratio) were analyzed. The behavior was evaluated by using different analysis techniques such as X ray diffractometry (XRD), BET surface measurements, SEM-EDS electron microscopy and chemical analysis. The pellets containing 20% of calcium aluminate cement were the most suitable for the removal process. The ratio pellet-mass/water-volume must be carefully selected to prevent problems such as final pH, turbidity and Al(III) concentration in the treated water.

**Keywords:** As-adsorption, mineral based pellets, cement as binding.

## INTRODUCCIÓN

Los sistemas acuosos subterráneos contaminados con arsénico han sido motivo de exhaustivos estudios tendientes a la remoción del contaminante [1-4]. Sales conteniendo hierro y aluminio trivalentes, así como sistemas oxídicos simples y complejos (incluyendo especies minerales ricas en hierro) han sido examinadas como estrategias de retención del arseniato (V), especie dominante en aguas oxidantes [4]. Cabe mencionar que la adsorción ha sido calificada como una de las técnicas más ampliamente difundidas para la eliminación de As y que

el empleo de fases conteniendo hierro en posiciones estructuralmente activas se sigue considerando como una técnica emergente para la remoción [1,3]. Los minerales de arcilla ricos en hierro suponen el recubrimiento de las especies laminares por sistemas Fe(III)-O de diferente estabilidad estructural [5,6]. Sin embargo, el uso de estos geomateriales como adsorbentes requiere de una etapa de sedimentación que se logra mediante el agregado de una sal de aluminio (III) [6]. No obstante la dependencia del proceso con el pH y la composición de las aguas [7], la adsorción presenta, como técnica, interesantes ventajas: elevada eficiencia de remoción, facilidad operativa y de mantenimiento, bajo costo y producción de un lodo de considerable estabilidad [1,8,9]. Particularmente, el proceso de quimisorción del arseniato sobre las fases oxídicas de hierro resulta altamente específico y la afinidad del As(V) hacia los grupos Fe-OH se manifiesta a través de la formación de complejos de esfera interna [10].

Por otra parte, se ha reportado la incorporación de medios adsorbentes en “pellets” de polímero para mejorar la permeabilidad y la estabilidad estructural [11]. En este sentido y en base a los resultados previos del empleo de mineral de arcilla rico en hierro, se ha analizado la posibilidad de preparar, caracterizar y analizar la eficiencia de la adsorción de pellets mecánicamente resistentes. Para tal fin se han empleado ligantes cementicios (cemento de aluminato de calcio y cemento Pórtland), para lograr piezas estables. Adicionalmente se analizan los efectos del pH sobre el sistema “pellet-agua”.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales y caracterización

El análisis químico por ICP-AES reveló para el mineral de arcilla un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del orden del 50%, en tanto que ese valor asciende a 70% en superficie, de acuerdo a los datos indicados por microscopía SEM-EDS. La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es ligeramente superior a 2. El valor de superficie específica fue de  $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Mediante DRX se determinó que la mineralogía se encuentra dominada por la presencia de pirofilita (PDF 46-1308), illita (PDF 26-0911), caolinita

(80-0885), con cuarzo (PDF 87-2096) y hematita (PDF 88-2359) como especies subordinadas [6].

El cemento de aluminato de calcio (CAC), presentó un diagrama de DRX típico de aluminato monocálcico de fórmula  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (PDF 88-2477). La composición química obtenida mediante EDS coincidió con la teórica media del material comercial (31-35% de CaO y 69-65% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El cemento Pórtland (CP) reveló una composición mineralógica compleja en la que predomina el silicato tricálcico de fórmula  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$  (PDF 73-0599), y tiene una composición química, medida por EDS, comprendida en el rango de 18-25 % de  $\text{SiO}_2$ , 55-70% de CaO, 4-6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con óxidos minoritarios: 2-4% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1-5% MgO y 1-3%  $\text{SO}_3$ .

### **Preparación de pellets y ensayos de adsorción**

Se prepararon pellets de CAC y de CP a fin de analizar su comportamiento y seleccionar el ligante a utilizar. Asimismo se obtuvieron pellets a partir de mezclas mineral+cemento seleccionado+carboximetil celulosa (CMC)+agua. La CMC al 2 %, en una relación 0,02 ml de CMC por g de mezcla, se empleó para fluidificar la pasta y generar mayor porosidad por calcinación. Las proporciones de cemento variaron entre 5 y 30 % en peso, empleando ~5 ml agua/g de sólido para formar una pasta adecuada para extrudar. Se prepararon pellets de diámetro 3,6 y 7,5 mm (relación L/D=1). Se secaron en estufa, se lavaron con agua y finalmente se trataron a 350°C (2h).

Los ensayos de adsorción se realizaron en “batch” sin agitación, a temperatura ambiente, empleando agua de pH 7,8 y concentración de As de 250  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Se evaluaron dos dosis de adsorbente: 0,13 y 0,02 g  $\text{ml}^{-1}$  y eventualmente se empleó una dosis intermedia de 0,06 g  $\text{ml}^{-1}$ . Se observó la resistencia del pellet en agua y se evaluó el efecto de la composición y del tamaño en el proceso de adsorción, empleando un tiempo de contacto de 24 h. Luego del tratamiento en el agua se determinaron concentración de As (EPA 7010), pH, turbidez (método nefelométrico) y concentración de Al (ICP-AES). La eficiencia en la remoción de As ( $\%R_{em}$ ) se evaluó mediante la expresión:

$$\%R_{em} = [(C_{inicial} - C_{final})/C_{inicial}] \times 100 \quad (1)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El empleo de matrices cementíceas para procesos de solidificación/estabilización así como los procesos de hidratación de los cementos ha sido exhaustivamente estudiado [12,13]. Dado que la remoción del As es altamente dependiente del pH del medio, en una primera etapa se analizó el comportamiento de los pellets de los materiales individuales CAC y CP. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos empleando las dos dosis de adsorbente indicadas en la parte experimental. En la tabla se incluye el comportamiento del mineral en similares condiciones. Es de destacar que los pellets de cemento resultaron estables en agua, siendo imposible la estabilización para los pellets de mineral de arcilla, por lo que se utilizó material en polvo para los ensayos.

Se observa que los ligantes fueron, individualmente, eficientes para la remoción de As, llegando, con la mayor dosis ensayada, a obtenerse los valores requeridos por la legislación. Sin embargo, se observó un marcado incremento del pH. Las diferencias observadas entre CP y CAC se asocian a su composición química, vinculada a los valores porcentuales de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , con relaciones  $SiO_2/Al_2O_3$  de 4-4,5 en el CP y de 0,2-0,3 en el CAC. Cabe recalcar que el calcio en el CP se encuentra particularmente asociado a la presencia de silicatos. Es también conocido que en ambos casos el proceso de hidratación conduce a fases amorfas del tipo  $Al(OH)_3$ ,  $Ca(Al(OH)_4)_2$  y/o silicatos cálcicos hidratados que se manifiestan como una capa hidroxídica gelatinosa que recubre las partículas, liberando en parte el calcio con elevación del pH del agua [13]. Los diferentes hidratos amorfos tienden a la formación de fases cristalinas por efecto de la temperatura [13].

Tabla 1. Datos de adsorción de As y pH empleando pellets de materiales individuales.

Pellet	Dosis adsorbente (g ml <sup>-1</sup> )	As (µg l <sup>-1</sup> )	pH
CAC	0,02	75	8,90
CAC	0,13	<10	10,30
CP	0,02	100	8,46
CP	0,13	10	9,64
Mineral	0,02	80	7,95
Mineral	0,13	<10	7,99

Ambos materiales cementíceos fueron efectivos en la remoción de As, sin embargo el CAC presenta valores de adsorción similares a los de la fase mineral. Asimismo presenta una menor complejidad mineralógica y la producción de fases cristalinas y amorfas ricas en aluminio, razones por las que se lo seleccionó como ligante para la preparación de pellets mineral+CAC+CMC+agua.

Para la preparación de los pellets se utilizaron proporciones de 5, 15, 20 y 30 % de CAC. Los pellets fueron identificados como M%CACd donde M% corresponde a la proporción de CAC y d al diámetro de las piezas en mm. Cabe destacar que los pellets con 5% de CAC fueron descartados debido a su baja resistencia mecánica.

En la Tabla 2 se muestran los datos de la superficie específica de los pellets. En general, se observa que el incremento en la proporción de ligante aumenta la superficie específica ( $S_{BET}$ ) así como el volumen total de poros (VTP), disminuyendo el diámetro promedio de poro (DPP), comportamiento que se hace más evidente en los pellets de menor tamaño.

Tabla 2. Resultados de  $S_{BET}$ , DPP y VTP de los pellets preparados.

Pellet	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VTP (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	DPP (Å)
15%CAC3,6	28,49	0,058	81,00
15%CAC7,5	18,93	0,057	114,50
20%CAC3,6	28,74	0,066	120,15
30%CAC3,6	31,26	0,069	87,89
30%CAC7,5	27,91	0,071	102,35

La micrografía SEM-EDS mostrada en la Figura 1, correspondiente a pellets de material denominado 20%CAC3,6, muestra la textura típica de los pellets, evidenciando la formación de poros derivados del efecto del agregado de la CMC y de la calcinación a 350°C.

La composición química superficial (EDS) presenta un valor promedio de 22% en  $Fe_2O_3$ , indicando la exposición superficial de sitios activos del mineral, si bien en un valor inferior al correspondiente a la mezcla física 80-20. Sin embargo, la relación  $SiO_2/Al_2O_3$  de 1,1 revela claramente la contribución del CAC en la mezcla. En efecto, el contenido de CaO del 5,8% (procedente sólo del aporte del CAC) es superior al esperado de una mezcla física mineral-CAC en las proporciones indicadas. Así, los valores de  $SiO_2$  (30,3%),  $Al_2O_3$  (29,6%) y CaO sugieren la formación de nuevas fases superficiales asociadas a los procesos de hidratación (por lavado de los pellets), de calcinación y probablemente de reacción en superficie.

La Tabla 3 resume los resultados de la adsorción de As en los pellets de base mineral utilizando una dosis de 0,13 g ml<sup>-1</sup>. Se aprecia claramente que los dos factores que determinan la eficiencia del pellet están dados por la proporción de CAC y el tamaño del pellet, observando que a mayor cantidad de cemento más pronunciado es el aumento del pH.

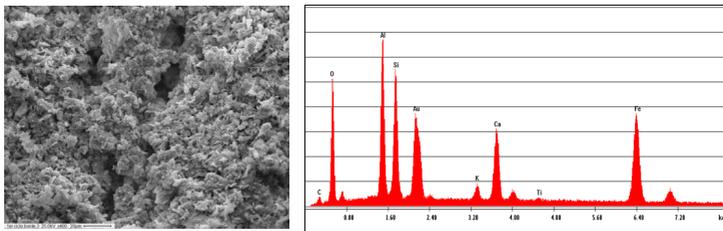


Figura 1. SEM-EDS de pellets 20%CAC3,6.

(El Au procede de la metalización de la muestra).

Tabla 3. Resultados de remoción de As empleando pellets con mineral.

Pellet	As ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	% Remoción As	pH
15%CAC3,6	25	90	9,33
15%CAC7,5	50	80	9,01
20%CAC3,6	10	96	9,47
30%CAC3,6	5	98	9,87
30%CAC7,5	30	90	9,61

Los resultados obtenidos indican que el material 20%CAC3,6 es el más eficiente para la remoción del As, dado que su uso conduce a valores adecuados a la normativa y produce un menor pH final. Al respecto, cabe mencionar que los valores de pH elevados favorecen la presencia del aluminio en solución como anión aluminato, de acuerdo al diagrama de estabilidad de las especies de Al vs pH. Por esa razón la concentración de Al en el agua tratada resultó muy superior a la establecida por la legislación ( $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ ).

Con el objeto de ajustar el valor de pH, se evaluó como alternativa la disminución de la dosis de adsorbente. Para ello se utilizó una dosis de  $0,06 \text{ g ml}^{-1}$  de pellets 20%CAC3,6. Se observó el mantenimiento de la remoción de As en 96%, en tanto que se logró un valor de pH del orden del observado en el agua a tratar (7,5). De esta forma, los ensayos exploratorios empleando la mitad de la masa de pellets condujeron a una disminución de la alcalinidad sin que se modifique el equilibrio de adsorción de arsénico. Estos resultados se encuentran directamente vinculados al equilibrio ácido-base del sistema, por el cual una cantidad menor de CAC conduce a una menor generación de base. Asimismo, el pH resulta compatible con la precipitación del aluminio como fase sólida  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , situación que se ve reflejada en un valor de Al en solución de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ , próximo al establecido en la normativa. Sin embargo, los valores de turbidez del orden de 10 NTU, fueron superiores a los requeridos en el agua de consumo (3 NTU). Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de productos de hidratación en suspensión, situación que demanda de una etapa final de filtración para el logro de las condiciones que aseguren la calidad del agua.

## CONCLUSIONES

Los datos preliminares muestran que el empleo de pellets de composición 20%CAC3,6, en una dosis de  $0,06 \text{ g ml}^{-1}$ , resultó promisorio para la adsorción del As, asegurando la resistencia del pellet, contribuyendo al proceso de remoción del contaminante y facilitando el acceso a los sitios activos del mineral y de las especies adsorbentes asociadas a la presencia del ligante. Las condiciones

mencionadas pueden vincularse con los procesos de equilibrio en solución (hidrolíticos y ácido-base del sistema), por los cuales una menor cantidad de CAC conduce a un valor de pH aceptable. Esta situación se ve también reflejada en un valor de Al en solución del orden del establecido en la normativa vigente.

Si bien la estrategia requiere de ajustes, el empleo de pellets de geo-adsorbentes se presenta como una alternativa útil para el tratamiento de volúmenes reducidos de agua, dado que evita la agitación y el agregado de coagulante, etapas requeridas en la adsorción mediante mineral molido. Sin embargo, el proceso requiere el ajuste de los valores de turbidez, dado que han sido superiores a los requeridos en el agua para consumo, y ello sugiere la necesidad de una etapa adicional que incluya el uso de un material filtrante.

## REFERENCIAS

D. Mohan, C. Pittman. “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review”. Journal of Hazardous Materials. 142, 1-53. 2007.

[N. Ricci Nicomel](#), [K. Leus](#), [K. Folens](#), [P. Van Der Voort](#), [G. Du Laing](#). “Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives”. Journal of Environmental Research and Public Health. 13, 62-86. 2016.

J. [Bundschuh](#), P. [Bhattacharya](#), O. [Sracek](#), M. [Mellano](#), A. [Ramírez](#), A. [Storniolo](#), R. [Martín](#), J. [Cortés](#), M. [Litter](#), J. [Jean](#). “Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents”. Journal Environmental Science Health A. 46, 1297-1310. 2011.

P. Ravenscroft, H. Brammer, K. Richards. “Arsenic pollution: a global synthesis. Editorial Wiley-Blackwell, UK. 2009.

I. [Botto](#), M. [González](#), D. [Gazzoli](#), E Soto. “Iron activation of natural aluminosilicates to remove arsenic from groundwater”. Journal of Environmental Science and Engineering A. 12, 744-752. 2013.

1. M. González. “Aluminosilicatos naturales y modificados

- como adsorbentes para la eliminación de contaminantes ambientales”. Tesis Doctoral FCE, UNLP. 2015.
2. D. Giles, M. Mohapatra, T. Issa, S. Anand, P. Sing. “Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water”. *Journal Environmental Management*. 92, 3011-3022. 2011.
- R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. Singh, S. Prasad. “Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review”. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 112, 247-270. 2015
- M. Jang , W. Chen, F. Cannon. “Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon from arsenic removal”. *Environmental Science and Technology*. 42, 3369-3374. 2008.
- S. O’Reilly, D. Strawn, D. Sparks. “Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite”. *Soil Science Society of America Journal*. 65, 67-77. 2001.
- M DeMarco, A. SenGupta, J. Greenleaf. “Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent”. *Water Research*. 37, 164-176. 2013
- I. Navarro Blasco, A. Duran, R. Sirera, J. Fernández, J. Álvarez. “Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrix”. *Journal Hazardous Materials*. 260, 89-103. 2013.
- J. Rivas Mercury, A. De Aza, X. Turrillas, P. Pena. “Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 42, 269-276. 2011.

Tratamiento y refino ecologico  
de minerales auroargentíferos

Ecological treatment and  
refining of auroargentiferous  
minerals



## RESUMEN

**E**l Tratamiento Ecológico y Refino de Minerales Auroargentíferos “TERMA”, es realizado en un Ingenio Industrial ó Planta de Tratamiento de Minerales Auroargentíferos, conformado por Siete Módulos Móviles Interconectados Herméticos y Cerrados, para cada una de las operaciones unitarias requeridas, sin utilizar cianuro ni mercurio, sin generar

XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales auroargentíferos

Emisiones ni depósitos particulados contaminantes medioambientales, para la obtención de los metales puros presentes en los minerales auroargentíferos, adaptable a distintos requerimientos y generando como productos finales lingotes puros certificados 9999 calidad refinado de oro y de plata de los auroargentíferos contenidos, solución fertilizante de nitrato de potasio y bloques de hormigón de cemento reutilizables.

El arte actual, para el tratamiento de minerales auroargentíferos, es altamente contaminante medioambiental por emisiones, filtraciones y depósitos particulados, por uso de reactivos perniciosos prohibidos (Cn, Hg, Pb, Zn) en el proceso abierto a la atmósfera y depositación de la particulada estéril conformando los no deseados pasivos mineros.

El procedimiento secuencial del Tratamiento Ecológico de Minerales Auroargentíferos “TERMA”, es reducir por conminución continua, la mena auroargentífera hasta un tamaño de liberación de la partícula áurica ó la de su matriz encapsuladora, para recuperar por concentración gravimétrica centrifuga la partícula áurica liberada y la de su matriz encapsuladora, con recuperación y reutilización del agua de proceso. Reconcentrar gravimétricamente por mesa vibratoria el concentrado centrífugo para por fusión sin emisión en horno eléc-

trico metalizarlo. La aleación polimetálica noble obtenida se somete al proceso de refinado hidroquímico no contaminante, cerrado, hermético y sin emisiones, empleando el Sistema Ecológico Acido Neutro “SEAN”, generando solución de cloruro aurico y cloruro de plata sólido, que por filtración se separan; desde la solución áurica, se precipita selectivamente el oro puro contenido por adición de metabisulfito de sodio, para obtener un precipitado selectivo de oro, el que se seca, lava y funde en horno eléctrico sin emisiones, para obtener lingotes puros 9999 de oro certificado, calificación globalmente aceptada de oro refinado.

El cloruro de plata, se lava, seca y funde en horno eléctrico sin emisiones, para obtener lingotes puros 9999 de plata, certificada calificación globalmente aceptada de plata refinada.

Las partículas minerales estériles se usan como árido de hormigón de cemento, para fabricar bloques de albañilería. El proceso hidroquímico hermético de refinado “SEAN” sin emisiones y por tratamiento neutralizador de los humos nitrosos, genera solución fertilizante reutilizable de nitrato de potasio.

**Palabras Clave:** procesamiento de minerales, hidrometalurgia, medioambiente

### ABSTRACT

The Ecological Treatment and Refining of Auroargentiferous Minerals “TERMA”, is made in Industrial Engineering conformed by Seven Hermetic and Closed Interconnected Mobile Modules, without emissions or particulate pollutant environmental deposits, without using cyanide or mercury to obtain pure metals present in auroargentiferous minerals, adaptable to different requirements and generating as finished products certified pure gold and silver ingots 9999, refined quality of the auroargentiferous contents, fertilizer solution and reusable cement concrete blocks.

The current art is an environmental pollutant due to emissions, filtrations and particulate deposits, due to the use of prohibited reagents Cn, Hg, Pb, Zn, process and deposition open to the atmosphere of the

particulate gangue in mining liabilities.

The sequential procedure of the “TERMA” is to reduce by reduction the auroargentiferous ore to a size of release of the auric particle, to recover it by gravimetric centrifugal concentration with reuse of process water, metallize the centrifugal concentrate and subject the obtained metallic polymetallic, to the process of refining by ecological system hermetic neutral acid “SEAN”, to obtain a selective precipitate of gold and a precipitate of silver, which is melted without emissions, to obtain separately pure ingots 9999 gold and pure ingots 9999 silver.

The particulate mineral gangue is used as cement concrete aggregate to make masonry blocks.

The refining “SEAN” without emissions, by neutralization of gases generates reusable fertilizer solution.

**Keywords:** mineral processing, hydrometallurgy, environmental

## INTRODUCCION

El Tratamiento y Refino Ecológico de Minerales Auroargentíferos que se expone, nace por la necesidad global de ejecutar una minería auroargentífera extractiva responsable, no contaminante medio ambientalmente y por el apoyo tecnológico de bajo costo de construcción, a la pequeña y mediana minería extractiva auroargentífera.

El efecto no contaminante medioambiental es sustentable, por el no uso de cianuro ni de mercurio, para el tratamiento y refino de menas auroargentíferas, por generar soluciones fertilizantes de nitrato de potasio al tratar los humos nitrosos generados en la digestión de la aleación polimetálica auroargentífera generada por fusión del concentrado gravitacional obtenido y por no generar depósitos minerales particulados de pasivos mineros, debido a que con las partículas mineral de la ganga se fabrican bloques de hormigón de cemento..

El efecto en apoyo tecnológico está fundamentado por entregar un eficaz y eficiente procedimiento tecnológico extractivo y refino, técnicamente simple, de bajo costo de construcción y bajo costo operacional.

El Tratamiento Ecológico y Refino de Minerales auroargentífe-

ros aplica en el procesamiento de menas de mineral primario (vetas), mineral secundario (aluvional) y mineral terciario (relaves), en una granulometría equivalente al tamaño de liberación de la partícula auroargentínifera de valor y la de su matriz encapsuladora, sometiéndola a concentración gravimétrica centrífuga, obteniendo un concentrado mineral auroargentínifero polimetálico de alto valor, que se metaliza a doré para, por el sistema ecológico ácido neutro “SEAN”, separar sus componentes, en lingotes refinados puros certificados calidad 9999 .

El procesamiento de las menas y minerales auroargentíniferos, se realiza en un ingenio industrial Planta Ecológica de Tratamiento y Refino “PERMA” , conformada por módulos herméticos móviles interconectados, para las operaciones unitarias requeridas según el tipo de mineral primario, secundario ó terciario , para obtener los metales componentes refinados puros certificados calidad 9999. Detalle del Tratamiento y Refino Ecológico “TERMA”, según Tipo de Mineral a Procesar:

### **Operaciones Unitarias Secuenciales:**

#### 1.- Mineral Primario (vetíferos):

El mineral auroargentínifero primario (app. 10gpt en oro), procedente de la extracción mina y colpa de gran tamaño (app.10”), se somete en módulos herméticos interconectados, a las operaciones unitarias secuenciales siguientes:

- 1.1.- Módulo de Trituración Primaria en circuito cerrado con criba vibratoria en la descarga, para reducir su tamaño 100%, a 1 pulgada; el sobre tamaño recircula al triturador primario y el particulado fugitivo se captura y almacena.
- 1.2.- Módulo de Trituración Secundaria en circuito cerrado con criba vibratoria, para reducir su tamaño 100%, a 1/4 pulgada, el sobre tamaño recircula al triturador secundario y el particulado fugitivo se captura y almacena.
- 1.3.- Módulo de Trituración Terciaria por Molienda en circuito cerrado con ciclón, para reducir su tamaño 100%, a 150 micrones, el sobre tamaño recircula a molienda húmeda fina.
- 1.4.- Módulo de Concentración Gravimétrica centrífuga, para obtener un concentrado auroargentínifero de alto tenor (app.

5.000gpt en oro), que se reconcentra en mesa vibratoria, para obtener un concentrado auroargentínífero final (app. 80% en oro)

- 1.5.- Módulo de Refinería y Fundición, para obtener un “doré”, lingote auroargentínífero, que se procesa hidroquímicamente, para obtener por separado, los lingotes puros refinados de los componentes metálicos del lingote auroargentínífero (Oro y Plata) y por tratamiento de los humos nitrosos, una solución fertilizante.
- 1.6.- Módulo de Recuperación de Agua, para reutilización en el proceso
- 1.7.- Módulo Fabricación Bloques de Hormigón de Cemento, para formar con la ganga particulada, estructuras de reutilización
- 2.- Mineral Secundario (aluvional) proveniente de estructuras vetíferas y Mineral Terciario (depósitos particulados pasivos ambientales mineros), proveniente de procesos hidrometalúrgicos contaminantes tradicionales, son procesados en Módulos herméticos cerrados interconectados, a las siguientes Operaciones Unitarias:

Detalle del Tratamiento y Refino Ecológico “TERMA”, según Tipo de Mineral a Procesar:

### **Operaciones Unitarias Secuenciales:**

- 1.- Mineral Primario (vetíferos):

El mineral auroargentínífero primario (app. 10gpt en oro), procedente de la extracción mina y colpa de gran tamaño (app.10”), se somete en módulos herméticos interconectados, a las operaciones unitarias secuenciales siguientes:

  - 1.1.- Módulo de Trituración Primaria en circuito cerrado con criba vibratoria en la descarga, para reducir su tamaño 100%, a 1 pulgada; el sobre tamaño recircula al triturador primario y el particulado fugitivo se captura y almacena.
  - 1.2.- Módulo de Trituración Secundaria en circuito cerrado con criba vibratoria, para reducir su tamaño 100%, a 1/4 pulgada, el sobre tamaño recircula al triturador secundario y el particu-

lado fugitivo se captura y almacena.

- 1.3.- Módulo de Trituración Terciaria por Molienda en circuito cerrado con ciclón, para reducir su tamaño 100%, a 150 micrones, el sobre tamaño recircula a molienda húmeda fina.
- 1.4.- Módulo de Concentración Gravimétrica centrífuga, para obtener un concentrado auroargentífero de alto tenor (app. 5.000gpt en oro), que se reconcentra en mesa vibratoria, para obtener un concentrado auroargentífero final (app. 80% en oro)
- 1.5.- Módulo de Refinería y Fundición, para obtener un “doré”, lingote auroargentífero, que se procesa hidroquímicamente, para obtener por separado, los lingotes puros refinados de los componentes metálicos del lingote auroargentífero (Oro y Plata) y por tratamiento de los humos nitrosos, una solución fertilizante.
- 1.6.- Módulo de Recuperación de Agua, para reutilización en el proceso
- 1.7.- Módulo Fabricación Bloques de Hormigón de Cemento, para formar con la ganga particulada, estructuras de reutilización
- 2.- Mineral Secundario (aluvional) proveniente de estructuras vetíferas y Mineral Terciario (depósitos particulados pasivos ambientales mineros), proveniente de procesos hidrometalúrgicos contaminantes tradicionales, son procesados en Módulos herméticos cerrados interconectados, a las siguientes Operaciones Unitarias:

Detalle del Tratamiento y Refino Ecológico “TERMA”, según Tipo de Mineral a Procesar:

#### **Operaciones Unitarias Secuenciales:**

- 1.- Mineral Primario (vetíferos):
  - El mineral auroargentífero primario (app. 10gpt en oro), procedente de la extracción mina y colpa de gran tamaño (app.10”), se somete en módulos herméticos interconectados, a las operaciones unitarias secuenciales siguientes:
  - 1.1.- Módulo de Trituración Primaria en circuito cerrado con criba

- vibratoria en la descarga, para reducir su tamaño 100%, a 1 pulgada; el sobre tamaño recircula al triturador primario y el particulado fugitivo se captura y almacena.
- 1.2.- Módulo de Trituración Secundaria en circuito cerrado con criba vibratoria, para reducir su tamaño 100%, a 1/4 pulgada, el sobre tamaño recircula al triturador secundario y el particulado fugitivo se captura y almacena.
  - 1.3.- Módulo de Trituración Terciaria por Molienda en circuito cerrado con ciclón, para reducir su tamaño 100%, a 150 micrones, el sobre tamaño recircula a molienda húmeda fina.
  - 1.4.- Módulo de Concentración Gravimétrica centrífuga, para obtener un concentrado auroargentífero de alto tenor (app. 5.000gpt en oro), que se reconcentra en mesa vibratoria, para obtener un concentrado auroargentífero final (app. 80% en oro)
  - 1.5.- Módulo de Refinería y Fundición, para obtener un “doré”, lingote auroargentífero, que se procesa hidroquímicamente, para obtener por separado, los lingotes puros refinados de los componentes metálicos del lingote auroargentífero (Oro y Plata) y por tratamiento de los humos nitrosos, una solución fertilizante.
  - 1.6.- Módulo de Recuperación de Agua, para reutilización en el proceso
  - 1.7.- Módulo Fabricación Bloques de Hormigón de Cemento, para formar con la ganga particulada, estructuras de reutilización
- 2.- Mineral Secundario (aluvional) proveniente de estructuras vetíferas y Mineral Terciario (depósitos particulados pasivos ambientales mineros), proveniente de procesos hidrometalúrgicos contaminantes tradicionales, son procesados en Módulos herméticos cerrados interconectados, a las siguientes Operaciones Unitarias:
- 2.1.- Módulo de Concentración Gravimétrica Centrífuga, para obtener un concentrado auroargentífero
  - 2.2.- Módulo de Refinería y Fundición, para obtener los lingotes

9999 de los componentes puros del concentrado auroargentínífero.

2.3.- Módulo de Recuperación de Agua, para reutilización en el proceso

2.4.- Módulo Fabricación Bloques de Hormigón de Cemento, para formar con la ganga particulada estructuras de reutilización.

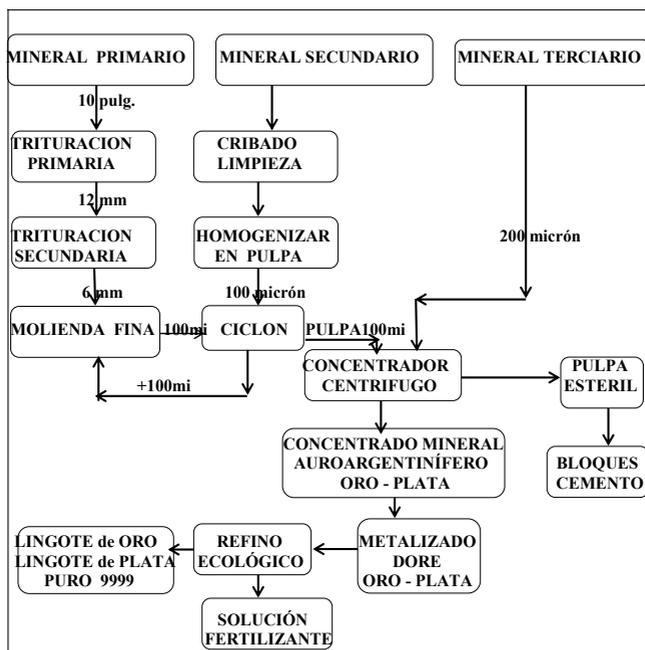


Fig. 1.- Flujograma de la Planta de Tratamiento y Refino Ecológico de Minerales Auroargentínífero

Caracterización y tratamiento de mineral pumíceo para su empleo como geo-adsorbente de fluor en agua

Characterization and treatment of pumiceous mineral as geo-adsorbent of fluor in water

María J. Gonzalez<sup>1</sup>  
Mariana Larraburu<sup>2</sup>  
Edgardo Soto<sup>3</sup>, Vicente Barone<sup>2</sup>  
María E. Canafoglia<sup>2</sup>  
Lía Botto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>INREMI-CICPBA, FCNyM, UNLP. 64 y 120, La Plata, 1900, Argentina.

<sup>2</sup>CEQUINOR- CONICET, FCE, UNLP. Boulevard 120 N° 1465, La Plata, 1900, Argentina.

<sup>3</sup>CINDECA-CONICET, FCE, UNLP. Calle 47 N° 257, La Plata, 1900, Argentina.  
marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar



## RESUMEN

**E**n las aguas subterráneas de gran parte de la región Chaco Pampeana se observa la presencia de arsénico y flúor en proporciones superiores a las establecidas por las normativas vigentes. La problemática de la contaminación afecta particularmente a poblaciones pequeñas, viviendas dispersas así como zonas rurales, imposibilitadas de acceder al agua adecuada para consumo. En ese contexto, se está trabajando en el desarrollo de estrategias económicas y sencillas que permitan atender el mejoramiento de la calidad del agua mediante el tratamiento de minerales de amplia distribución regional que, modificados químicamente por procesos simples, puedan actuar como geo-adsorbentes.

En esta comunicación se reportan los resultados de los ensayos realizados utilizando material pumíceo procedente de Catamarca (64-67 %  $\text{SiO}_2$ , 15-19 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos minoritarios) modificado con sales de especies trivalentes de Al(III) y Fe(III), logrando un incremento superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los materiales fueron caracterizados mediante técnicas fisicoquímicas (DRX, FTIR, SEM-EDS y BET) en tanto que la capacidad como geo-adsorbentes fue evaluada mediante ensayos en Jar-Test a temperatura ambiente, mediante agitación y sedimentación. La determinación de F se realizó mediante la norma APHA 4500-F-E. Adicionalmente se analizaron otros parámetros que determinan la calidad del agua tratada (pH y turbidez) mediante técnicas convencionales de laboratorio.

Los resultados de los ensayos de adsorción demostraron que los materiales activados con Al fueron mas eficientes que los activados con Fe. Mediante el uso del material modificado con Al se logró una remoción de F superior al 80% debida al intercambio superficial OH-F.

**Palabras Clave:** remoción de F, material pumíceo, modificación química, caracterización.

## ABSTRACT

The presence of arsenic and fluoride in the groundwater of some sites of the great Chaco Pampeana region of Argentina, exceeding the recommended doses was widely reported in literature. These are associated to serious problems for human health. The pollution particularly affects small populations and rural zones, where other sources for drinking water are not possible. In this context, we are working on the development of simple and economic strategies that allow us to address the improvement of water quality by using mineral species of wide regional distribution that, modified chemically by simple processes, can act as geo-adsorbents. In this communication, results of the tests carried out using pumiceous material from Catamarca province (64-67%  $\text{SiO}_2$ , 15-19%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and minority oxides) modified with salts of Al (III) and Fe (III) trivalent species have been reported. A surface increase of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was observed. The materials were characterized by physicochemical techniques (DRX, FTIR, SEM-EDS and BET), while the capacity as geo-adsorbent was evaluated by Jar-Test tests at room temperature, by agitation and sedimentation.

The fluoride determination was made by the APHA 4500-F-E standard method. Additionally, other parameters that determine the quality of the treated water (pH and turbidity) were analyzed by conventional laboratory techniques.

The results of the adsorption tests showed that the materials activated with Al were more efficient than those activated with Fe. By using the material modified with Al, a fluoride removal higher than 80% was achieved. The surface exchange OH-F was suggested as the F-removing mechanism.

**Keywords:** F-removing, pumiceous material, chemical modification, characterization.

## INTRODUCCIÓN

El flúor es un elemento con connotaciones altamente negativas para la salud que dependen tanto del contenido del elemento en las aguas así como de la duración y cantidad de la ingesta [1]. En forma

genérica, el valor guía de flúor según la OMS se ha fijado en un valor máximo de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

La planicie Chaco-Pampeana es una de las mayores cuencas sedimentarias del mundo cuyas aguas subterráneas constituyen una de las principales fuentes de agua para beber. Los acuíferos se caracterizan principalmente por sus elevados contenidos de As y F [2,3]. Se ha establecido que los procesos de adsorción-desorción sólo ocurren dentro de ciertas condiciones, en las cuales los contaminantes pueden llegar a liberarse de los sistemas oxídicos conteniendo principalmente elementos como Fe y Al, especies que como minerales constituyen el “loess” sedimentario del acuífero [4,5]. Es así posible establecer que el factor que domina la movilidad de ambos contaminantes resulta en definitiva la litología del acuífero, constituida principalmente por sedimentos aluvionales conteniendo fragmentos de rocas volcánicas, usualmente riolitas, tobas, arcillas y vidrio volcánico [6].

Son bien conocidos los procesos naturales de adsorción que presentan algunas especies minerales, estas propiedades han incentivado su estudio para ser empleadas como adsorbentes en la remoción de F [7]. En tal sentido, adsorbentes conteniendo oxihidróxidos metálicos (en particular Al y Fe) así como aluminosilicatos naturales resultan interesantes para su aplicación como geo-adsorbente de F, actuando mediante un mecanismo de intercambio superficial OH-F [8,9].

En este trabajo se presentan resultados preliminares de las estrategias de remoción del flúor mediante el empleo de material pumíceo modificado químicamente a través de métodos simples con especies de hierro y aluminio, contemplando aspectos técnicos, económicos y ambientales adecuados para su implementación en zonas de aguas subterráneas afectadas.

## PARTE EXPERIMENTAL

El material pumíceo (PU) fue tamizado seleccionando la fracción comprendida entre 590-1680 micrones. La modificación química con Fe(III) fue realizada utilizando solución de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio de KOH 1M (relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{OH}^- = 1/3$ ) y ajustando el pH a 7 [10]. La muestra modificada fue lavada hasta la eliminación de cloruros, seca-

da en estufa a 60°C y tamizada nuevamente (PU-Fe<sub>T</sub>). Para la modificación química con Al se siguió un procedimiento similar utilizando solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O. La muestra modificada fue lavada hasta la eliminación de sulfatos, secada a 60°C y tamizada (PU-Al<sub>T</sub>). Adicionalmente se trabajó con muestras activadas con Fe y Al sin tamizar (PU-Fe<sub>ST</sub> y PU-Al<sub>ST</sub>).

Las muestras fueron caracterizadas mediante las técnicas DRX, SEM-EDS, FTIR y BET.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en “batch” a temperatura ambiente (20 ± 2°C), empleando un equipo Jar Test, utilizando las siguientes condiciones operativas: relación sólido/líquido 1:10, agitación 60 min a 200 rpm, tiempo de sedimentación 23 hs, concentración inicial de flúor 3,5 mg L<sup>-1</sup> y pH 7,5. La determinación de F se realizó mediante la norma APHA 4500-F-E. Los ensayos se realizaron por duplicado. La cantidad de F adsorbida en el sólido se calculó como porcentaje de remoción de F según la relación:

$$\%Re = (C_o - C_f) / C_o \times 100 \quad (1)$$

donde: C<sub>o</sub> y C<sub>f</sub> son las concentraciones inicial y final de F en mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Adicionalmente se tuvieron en cuenta otros parámetros que determinan la calidad del agua tratada (pH y turbidez) mediante las técnicas convencionales de laboratorio.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El material pumíceo procedente de Palo Blanco, Catamarca, presenta una composición química con valores de 64-67 % SiO<sub>2</sub>, 15-19 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos minoritarios. Se encuentra constituido por una proporción de vitroclastos/cristaloclastos del orden de 1, observándose que la presencia de cristaloclastos predomina en las fracciones más finas [11].

En la caracterización mineralógica por DRX del material pumíceo, mostrada en la Figura 1, se destacan las líneas correspondientes a plagioclasas (anortita, albita y otros feldespatos como ortoclasa y

sanidina) y eventualmente cuarzo, con líneas de mayor intensidad en la zona de 27-28 y 26,5° de  $2\theta$  respectivamente (PDF 41-1481, 41-1481, 31-0966, 19-1227 y 33-1161). Es de destacar que los diagramas de DRX correspondientes a las muestras modificadas químicamente no presentaron cambios apreciables respecto a la posición de las señales. Este efecto puede atribuirse tanto a la depositación de fase activa amorfa a los RX, como a la baja concentración de las especies metálicas agregadas. En efecto el análisis químico másico revela un incremento de  $Fe_2O_3$  del orden de 4% y un aumento de  $Al_2O_3$  del orden de 5,5%.

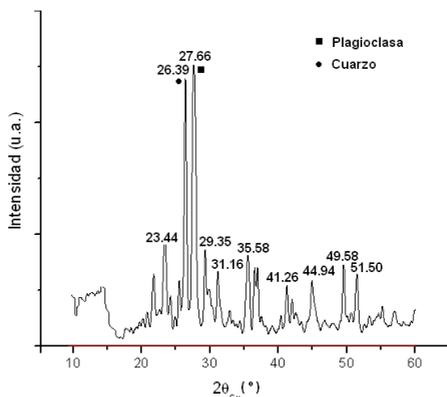


Figura 1. Diagrama de DRX de material pumíceo sin modificar.

Los registros de espectroscopia FTIR de todos los materiales (original y modificados) se caracterizaron por la presencia de una señal intensa y relativamente ancha centrada en la zona de  $1040\text{ cm}^{-1}$ , típica de los estiramientos  $\nu_1$  de aluminosilicatos, englobando todas las especies relacionadas a los dos elementos mayoritarios Si y Al, ya sea en estado amorfo o cristalino.

La Figura 2 muestra la micrografía de la muestra original donde se aprecia la mezcla de vitroclastos y cristaloclastos. En la Tabla 1 se presentan los datos EDS de dos puntos de morfología diferente,  $E_1$  vitroclasto (relación  $SiO_2/Al_2O_3 \sim 5$ ) y  $E_2$  cristaloclasto (relación  $SiO_2/Al_2O_3 \sim 3,6$ ), este último con una composición química típica del

feldespato potásico.

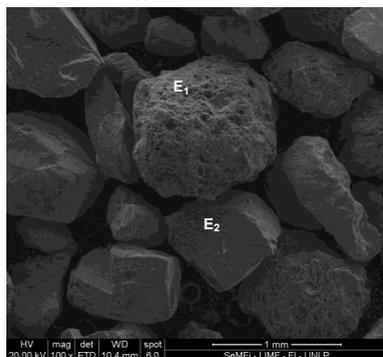


Figura 2. Micrografías de material original (magnificación x100).

Tabla 1. Datos EDS de vitroclasto ( $E_1$ ) y cristaloclasto ( $E_2$ ).

% óxido	$E_1$	$E_2$
Na <sub>2</sub> O	2,6	1,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6	17,9
SiO <sub>2</sub>	73,6	65,8
K <sub>2</sub> O	4,5	14,7
CaO	1,2	-
FeO	3,5	-

La Tabla 2 presenta los resultados de las determinaciones de la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ), el tamaño promedio de poro (TPP) y el volumen total de poros (VTP) de los materiales analizados. Resulta interesante señalar el incremento en el valor de la superficie específica de las muestras modificadas químicamente, efecto que se evidencia más claramente en los materiales sin tamizar debido a la presencia de material de granulometría menor procedente de los productos de la activación (fases tipo Keggin, nanoscópicas).

Tabla 2. Resultados de Superficie específica BET, tamaño de poro promedio (TPP) y volumen total de poros (VTP).

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	TPP (Å)	VTP (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
PU	0,40	82,5	8,3x10 <sup>-3</sup>
PU-Fe <sub>T</sub>	2,27	39,8	2,3x10 <sup>-2</sup>
PU-Fe <sub>ST</sub>	10,79	31,0	8,4x10 <sup>-2</sup>
PU-Al <sub>T</sub>	0,86	62,0	1,3x10 <sup>-2</sup>
PU-Al <sub>ST</sub>	1,13	61,1	1,7x10 <sup>-2</sup>

El incremento del área superficial se acompaña por un aumento en el volumen total de poros y por una disminución del diámetro medio de poro. Puede observarse que los poros promedio se encuentran localizados en el rango de los mesoporos según lo establecido por la IUPAC (20-500 Å). El TPP disminuye por el agregado de las fases activas de Fe(III) ó Al(III) que se depositan sobre los poros de la muestra original disminuyendo su diámetro y aumentando la superficie específica.

En la Figura 3 se muestran las micrografías correspondientes a los materiales PU-Fe<sub>T</sub> y PU-Al<sub>T</sub> respectivamente. En los espectros EDS se hace evidente el recubrimiento heterogéneo de las partículas por las fases oxídicas activas de Fe y Al.

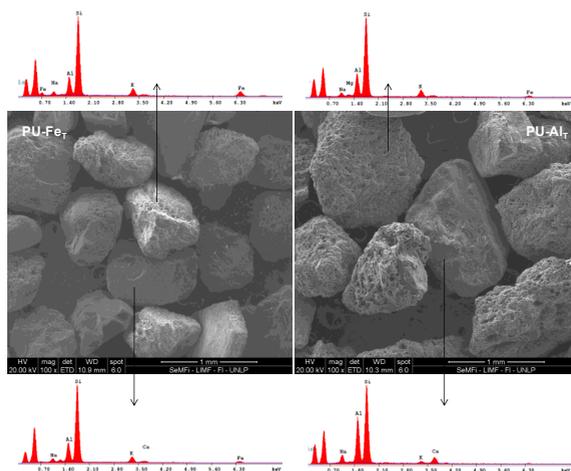


Figura 3. Micrografías de material original modificado con Fe y Al (magnificación x100 mm).

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los ensayos de adsorción, expresados en % de remoción de flúor. La muestra original no ha sido incluida dado que no resultó efectiva en la remoción del contaminante. Se observa que los materiales activados con Al fueron más efectivos que los activados con Fe, mostrando en ambos casos una eficiencia mayor cuando los materiales no fueron tamizados. Es de destacar que no se observaron variaciones de pH y que la turbidez se mantuvo dentro de los valores establecidos por la legislación vigente (< 3NTU).

Tabla 3. Resultados de la adsorción de flúor en % de remoción (%Re).

Muestra	PU-Fe <sub>T</sub>	PU-Fe <sub>ST</sub>	PU-Al <sub>T</sub>	PU-Al <sub>ST</sub>
%Re	5,0	8,8	46,9	81,3

Cabe mencionar que si bien ambas especies metálicas empleadas en la activación se comportan como ácidos de Lewis, se observan diferencias en cuanto a la remoción. Las diferencias observadas podrían atribuirse al potencial iónico de las especies (PI Al(III)>PI Fe(III)), efecto que afecta la quimisorción disociativa de la molécula de agua con la respectiva formación de grupos OH sobre la superficie, responsables del mecanismo de intercambio OH-F. El mecanismo, observado en sistemas de óxidos metálicos de elevado PI, así como en arcillas y silicatos amorfos, se produce a través de la formación de complejos de esfera interna (quimisorción) o de esfera externa (fisorción). Si bien el proceso de formación de enlaces M-OH ocurre en rangos de pH prácticamente comparables, resulta mayor en el caso del Al, como se observa claramente en los datos de la Tabla 3.

## CONCLUSIONES

La modificación química de un material natural de muy bajo costo, mediante un pequeño incremento en el contenido de aluminio establece la base para el desarrollo de una técnica promisorio para la adsorción de flúor en aguas. Los resultados sustentan el aprovechamiento sostenible de recursos minerales que hasta el presente no son empleados en procesos de interés socio-sanitario. En base a la vasta

investigación en el tema, los resultados sugieren que la eficiencia del proceso global de remoción se relaciona con la teoría de la complejación superficial vía intercambio OH-F y las características del metal activante.

## REFERENCIAS

1. V. Preedy. "Fluorine: Chemistry, Analysis, Functions and effects". Royal Society of Chemistry. Chapter 1. <http://pubs.rsc.org>. doi:10.1039/9781782628507-FP001. 2015.
2. P. Smedley, H. Nicolli, D. Macdonald, A. Barros, J. Tullio. "Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina". *Applied Geochemistry*. 17, 259-284. 2002.
3. M. Alarcón Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H. Nicolli, M. Gutierrez, V. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I. Martin-Dominguez, O. Sracek. "Co-occurrence of As and F in groundwater of semi-arid regions in Latin American: genesis, mobility and remediation". *Journal of Hazardous Materials*. 262, 960-969. 2012.
4. L. Borgnino, M. Garcia, G. Bia, Y. Stupar, P. Le Coustumer, P. Depetris. "Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region". *Science of the Total Environment*. 443, 245-255. 2013.
5. M. Currel, I. Cartwright, M. Raveggi, D. Han. "Controls on elevated fluoride and arsenic concentrations in groundwater from Yuncheng Basin, China". *Applied Geochemistry*. 26, 540-552. 2011.
6. V. Reyes-Gómez; M. Alarcón-Herrera, M. Gutiérrez, D. Núñez López. "Fluoride and arsenic in an alluvial aquifer system in Mexico, contaminants levels, potential sources and co-occurrence". *Water Air and Soil Pollution*. 224, 1433-1448. 2013.
7. S. Waghmare, T. Arfin. "Fluorine removal from water by various techniques: Review". *Internacional Journal of Innovative Science, Engineering and Technology*. 2, 560-571. 2015.
8. A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, P. Balderas-Hernández. "Modification effects of hematite with aluminum hydroxide on

- the removal of fluoride ions from water”. *Water Air and Soil Pollution*. 223, 319-327. 2012.
9. A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää. “Fluoride removal from water by adsorption-A review”. *Chemical Engineering Journal*. 171, 811-840. 2011.
  10. U. Schwertmann, R. Cornell. “Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization”. Second, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, Germany, Ed. WILEY-VCH, 2000.
  11. Schalamuk, L.Vence, A. Seoane, O. Valenzuela, J. Otero, H. Svartz. “Pumicitas de Palo Blanco, Catamarca: determinaciones petrográficas y su caracterización como sustrato para plantas. *Ciencia del Suelo*. 34, 185-195. 2016.

Distribución espacial de la conductividad  
hidráulica en una pila de lixiviación de  
minerales

Spatial distribution of hydraulic conductivity  
in a mineral heap leach

Delahaye Carlos H.<sup>1</sup>  
Berenguer Tadeo A.<sup>1</sup>  
Bilbao Alejandra M.<sup>1</sup>  
Gatica Graciela<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de  
San Juan, Av. Libertador San Martín 1109 oeste, San Juan, Argentina.



## RESUMEN

La conductividad hidráulica es una de las propiedades que más influye en el flujo de líquido a través de un medio poroso. En el caso de una pila de lixiviación de minerales, esta propiedad resulta de gran relevancia para determinar la existencia de vías preferenciales de drenaje de la solución lixiviante en el interior de la pila. En este trabajo se aplican técnicas geoestadísticas para determinar la distribución espacial de la conductividad hidráulica en una pila de lixiviación de minerales. El estudio se lleva a cabo con la información puntual proporcionada por perfiles geofísicos realizados en la pila de lixiviación del Proyecto Minero Gualcamayo, ubicado en el departamento Jáchal de la provincia de San Juan. La variable proporcionada por el estudio es la resistividad eléctrica. El análisis estadístico y geoestadístico de esta propiedad permite estimar valores de resistividad eléctrica en unidades volumétricas, así como la varianza del error que da una idea de la precisión y el grado de incertidumbre en la estimación, a partir del análisis y caracterización de los datos. Se obtiene así un modelo matemático de distribución de resistividades a partir del cual se derivan contenidos de humedad, porosidades, grado de saturación y conductividades hidráulicas en el interior de la pila. Los resultados de la modelación permiten identificar sectores de la pila de lixiviación bajo distintas condiciones de riego del mineral, los cuales conducen al desarrollo de flujos de líquido heterogéneos condicionando el rendimiento en la extracción del mineral.

**Palabras Clave:** lixiviación, pila, permeabilidad, resistividad eléctrica, geoestadística.

## ABSTRACT

Hydraulic conductivity is one of the properties that most influences the liquid flow through a porous medium. In the case of a mineral heap, this property is of great relevance to determine the existence of preferential drainage paths of the leaching solution inside the heap. In this work, geostatistical techniques are applied to determine the

spatial distribution of hydraulic conductivity in a mineral leaching heap. The study is carried out with the specific information provided by geophysical profiles carried out in the mineral leaching heap of the Gualcamayo Mining Project, located in the Jáchal department of the San Juan province. The variable provided by the study is electrical resistivity. The statistical and geostatistical analysis of this property allows to estimate values of electrical resistivity in volumetric units, as well as the variance of the error that gives an idea of the precision and the degree of uncertainty in the estimation, from the analysis and characterization of the data. A mathematical model of resistivity distribution is obtained from which moisture contents, porosities, degree of saturation and hydraulic conductivities are estimated inside the heap. The results of the modeling allow to identify areas of the heap under different conditions of mineral irrigation, which lead to the development of heterogeneous liquid flows conditioning the performance in the mineral extraction.

**Keywords:** leaching, heap, permeability, electric resistivity, geostatistics.

## INTRODUCCIÓN

En el proceso de lixiviación en pilas, la mena en bruto proveniente de la mina, o bien fragmentada mediante trituración (y eventualmente molienda), es conducida al área de lixiviación y ubicada en capas, formando grandes pilas, las cuales son regadas superficialmente con soluciones químicas para extraer los minerales valiosos [1].

Durante el apilamiento del mineral es inevitable el desarrollo de capas y regiones en su interior con zonas de material de estructura distinta. Ello es debido al proceso natural de segregación que se produce durante el volcado y acomodamiento del mineral sobre la plataforma de lixiviación. El proceso de aglomeración del mineral reduce significativamente la segregación pero no la evita. Por lo tanto, la conductividad hidráulica del material de la pila resulta en general heterogénea, provocando que el flujo de la solución lixiviante en su interior no sea uniforme y se lleve a cabo a través de vías preferenciales de circula-

ción, dejando áreas de la pila sin lixiviar, lo cual disminuye el rendimiento de la operación, y en algunos casos, conduce a afloramientos de líquido por la superficie de los taludes, afectando las condiciones de estabilidad y aumentando las posibilidades de contaminación del medioambiente. La observación de perfiles de resistividad eléctrica en secciones de una pila de lixiviación sugiere también una estructura heterogénea y flujo concentrado sobre caminos preferenciales [2].

En este trabajo se aplican técnicas geoestadísticas para determinar la distribución espacial de la conductividad hidráulica en una pila de lixiviación de minerales. El estudio se realiza con la información puntual proporcionada por perfiles geofísicos realizados en la pila de lixiviación Norte de la Mina Gualcamayo [3]. La variable proporcionada por el estudio es la resistividad eléctrica. El análisis estadístico y geoestadístico de esta propiedad física permite estimar valores de resistividad eléctrica en unidades volumétricas, así como la varianza del error que da una idea de la precisión, y el grado de incertidumbre en la estimación a partir del análisis y caracterización de los datos. Se obtiene así un modelo matemático de distribución de resistividades específicas a partir del cual se derivan contenidos de humedad, porosidades, grado de saturación y conductividades hidráulicas en el interior de la pila. Los resultados de la modelación permiten zonificar, con un alto grado de seguridad, sectores de la pila de lixiviación bajo distintas condiciones de riego de la solución lixiviante, los cuales conducen al desarrollo de flujos de líquido heterogéneos condicionando el rendimiento de la pila.

### **ESTIMACIÓN GEOESTADÍSTICA DE RESISTIVIDADES EN EL PERFIL PE5**

Los estudios geofísicos realizados en la Pila de Lixiviación Norte abarcaron la totalidad del área de almacenamiento. Se realizaron 7 perfiles de tomografía geoeléctrica y 7 perfiles sísmicos MASW (Análisis Multicanal de Ondas Superficiales) [3]. La Figura 1 muestra la ubicación de los perfiles, la cota nivel y el estado del riego de las celdas.

En este trabajo se ha utilizado la información puntual correspon-

diente al perfil geofísico PE5. La variable proporcionada para el estudio es la resistividad eléctrica. La base de datos del perfil PE5 contiene 448 valores de resistividad, los cuales se distribuyen cada 6 m en horizontal y en 14 capas en profundidad, abarcando una longitud total aproximada de 180 m en superficie y extendiéndose hasta una profundidad de 52 m aproximadamente, siguiendo el perfil de forma trapezoidal invertido típico del ensayo geofísico.

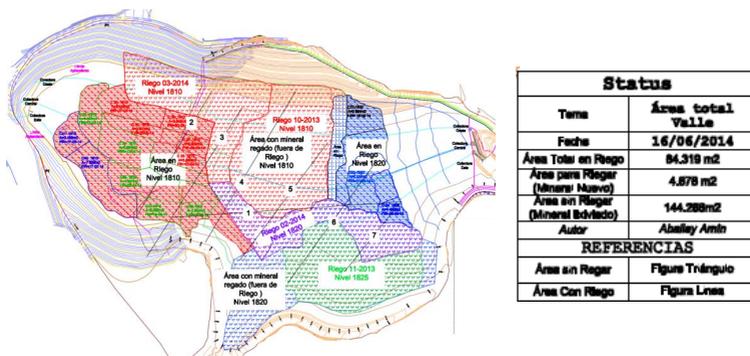


Figura 1. Perfiles geofísicos y MASW. Pila de lixiviación Norte [3].

### Análisis exploratorio de datos

En la Figura 2 se muestran los valores de resistividad eléctrica medidos en el perfil PE5. El mapa da una primera idea de la distribución de resistividades en la zona de estudio. Se pueden distinguir sectores con valores de resistividad altos correspondiente a sectores con poco riego y valores bajos correspondiente a sectores con mayor riego. Del análisis del histograma y diagrama de frecuencias acumuladas de los datos de resistividad se puede inferir que valores de resistividad entre 0 y 50 Ohm.m representan el 40% de la población, entre 50 y 100 Ohm.m el 48%, y que el resto ocupa un rango más amplio, entre 100 y 250 Ohm.m.

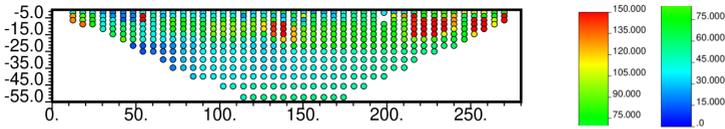


Figura 2. Mapa de ubicación de los datos de resistividad eléctrica medidos en el perfil PE5.

### Análisis estructural

Con los datos del perfil PE5 se construyeron semivariogramas experimentales omnidireccional, en dirección horizontal y vertical, observando su comportamiento y la tendencia que muestran. Luego se realizó el ajuste utilizando un modelo teórico de semivariograma tipo esférico omnidireccional y en dirección horizontal y vertical. La Figura 3 muestra los semivariogramas experimentales y los modelos teóricos de ajuste seleccionados para cada caso. El estudio variográfico indica la existencia de una anisotropía geométrica dado que los variogramas presentan aproximadamente la misma meseta (varianza) pero rango distinto. El rango en dirección horizontal resulta mayor que en dirección vertical, indicando una mayor continuidad espacial en horizontal que en vertical, lo que da idea de una estructura heterogénea del material, con una disposición en capas horizontales. El efecto pepita en la dirección horizontal indica una discontinuidad del variograma en el origen. Corresponde a un fenómeno puramente aleatorio, sin correlación entre los datos y puede deberse a errores de medición o a la escala de la misma (la distancia entre electrodos en el ensayo geofísico fue de 6 m). También podría indicar que parte de la estructura espacial se concentra a distancias inferiores a las observadas.

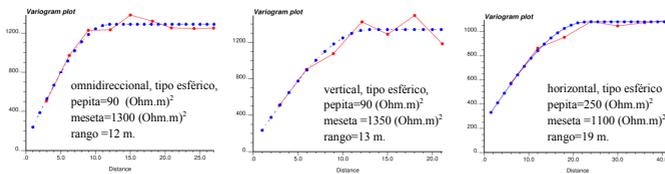


Figura 3. Variograma omnidireccional, vertical y horizontal.

## Estimación Kriging

En este trabajo se ha utilizado el método de Kriging ordinario. Este método de estimación se aplicó a la información de los datos de resistividades medidas en el perfil PE5, considerando los parámetros de variabilidad proporcionados por el estudio variográfico (alcances, variabilidades mínima y máxima). De esta forma se obtuvieron valores estimados de resistividad eléctrica en celdas de 2 m x 2 m abarcando toda el área de datos del perfil mencionado. En la Figura 4 se muestra el perfil de resistividades estimadas.

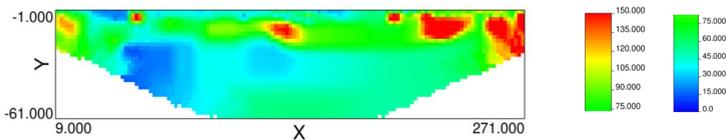


Figura 4. Perfil de resistividades estimadas en celdas de 2 m x 2 m.

En el estudio geofísico realizado en la Pila Norte, Rodríguez y Mazuélos [3] indican que el mineral apilado posee una litología arenosa uniforme en su mayor parte, con una resistividad en estado seco comprendida entre los 100 y 400 Ohm.m. El perfil PE5 representado en la Figura 4 muestra una estructura heterogénea en capas de igual resistividad eléctrica. El riego con la solución lixiviante produce cambios de humedad en el interior de la pila, lo que a su vez provoca cambios en los valores de resistividad del mineral bajo riego.

## ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LA CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA EN EL PERFIL PE5

A partir del modelo de distribución de resistividades eléctricas se ha procedido a estimar la distribución espacial de conductividades hidráulicas en el perfil PE5 de la pila. En este trabajo la estimación de la distribución espacial de conductividades hidráulicas en el medio poroso se ha basado en las leyes de Archie [4], [5] y en los conceptos generales de la mecánica de los suelos no saturados [6], [7], [8].

## Caracterización geotécnica del mineral de la pila

Los parámetros de referencia adoptados corresponden a 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, a partir de la curva granulométrica completa del mineral. La derivación del conjunto completo de parámetros del mineral utilizados en la modelación se describe en detalle en Delahaye y Onorato [9].

## Análisis de resultados

Los resultados para el contenido volumétrico de líquido ( $\theta_w = \phi S_w$ ), porosidad ( $\phi$ ), grado de saturación ( $S_w$ ) y permeabilidad saturada ( $K_{ws} * 10^3$ ) se muestran en la Figura 5, respectivamente. Puede observarse que los contenidos de humedad  $\theta_w$  mayores se corresponden con valores menores de resistividades  $R_t$  estimadas con Kriging (Figura 4). La distribución de porosidades muestra que valores mayores de  $\phi$  se corresponden con valores mayores de resistividades  $R_t$  estimadas con Kriging. La distribución del grado de saturación  $S_w$  muestra correspondencia entre valores mayores de  $S_w$  con valores mayores del contenido volumétrico de agua  $\theta_w$  y a su vez con que valores menores de resistividades  $R_t$  estimadas con Kriging. Finalmente, la distribución de la permeabilidad saturada  $K_{ws}$  en el perfil PE5 muestra correspondencia directa entre valores  $K_{ws}$  con valores de porosidad  $\phi$  y de resistividad  $R_t$ , así como correspondencia inversa entre valores de  $K_{ws}$  con valores de bajos de  $\theta_w$  y  $S_w$ .

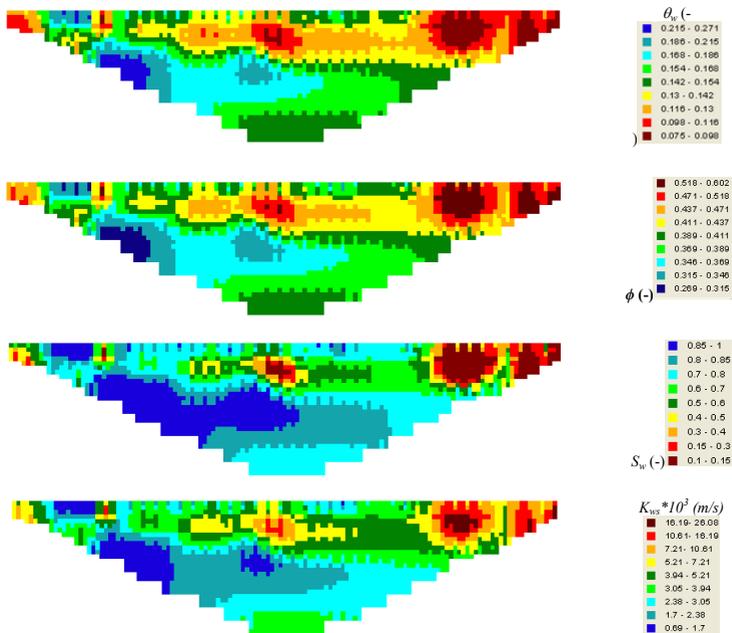


Figura 5. Distribución del contenido volumétrico de líquido, porosidad, grado de saturación y conductividad hidráulica saturada en el perfil PE5.

## CONCLUSIONES

Los resultados muestran sectores con diferentes condiciones de riego en la pila con un grado de seguridad muy alto. Los mapas resultantes dan una idea de la distribución de los valores del contenido volumétrico de líquido, porosidad, grado de saturación y de la conductividad hidráulica en la zona de estudio. La obtención de la distribución de conductividades hidráulicas en el perfil PE5, derivada a partir del modelo de resistividades obtenido aplicando el método geoestático, las leyes de Archie y conceptos de la mecánica de los suelos no saturados, conduce a una mejor comprensión cuando se analiza el flujo de líquido a través de vías preferenciales en el interior de la pila de Gualcamayo. Extendiendo el estudio a los otros perfiles geofísicos es posible abarcar todo el volumen de la pila. Así se pueden distinguir

sectores con valores de resistividad altos correspondiente a sectores con poco o riego nulo, y sectores con valores de resistividad bajos correspondiente a sectores con mayor riego. Los sectores de la pila bajo diferentes condiciones de riego del mineral pueden conducir al desarrollo de flujos de líquido heterogéneos condicionando el rendimiento en la extracción del metal precioso. Las fluctuaciones de la estructura espacial de la permeabilidad del mineral controla las vías de circulación del líquido y la magnitud de los flujos.

Desde el punto de vista de operación de la pila las implicancias de los resultados obtenidos son inmediatas. Por un lado establecen la necesidad de revisar los métodos actuales de transporte y vertido del mineral, los cuales favorecen la segregación de partículas, dando como resultado un flujo heterogéneo, que disminuye el rendimiento de la pila. Por otro lado, muestran la potencia del método de análisis utilizado y las posibilidades de su empleo en el estudio del rendimiento de la operación en pilas de lixiviación.

## REFERENCIAS

1. R.S. Thiel y M.E. Smith. “State of the practice review of heap leach pad design issues”. Proc. GRI-18. Las Vegas, Nevada, USA. 22, 555-568. 2003.
  2. C.H. Delahaye, T.A. Berenguer, G. Gatica, M.A. Bilbao. “Efecto de la permeabilidad del mineral sobre las condiciones de flujo no saturado en pilas de lixiviación”. Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica. XXIII CAMSIG, Santa Fe, Argentina. 504-521. 2016.
  3. A. Rodríguez y O. Mazuelos. “Geofísica Geotécnica a partir de tomografías eléctricas y MASW para la Pila de lixiviación Norte. Mina Gualcamayo, San Juan, Argentina”. Informe Técnico - GEOAR - GEOM. 2015.
  4. G.E. Archie. “The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics”. Petroleum Technology, 1442, 8–13. 1942.
- M.A. Khalil y F. A. Monterio Santos. “Influence of Degree of Saturation in the Electric Resistivity–Hydraulic Conductivity Relationship. [Developments. Hydraulic Conductivity](#)”

- [Research](#). ISBN 978-953-307-470-2, www.intechopen.com. 2009.
5. D. G. Fredlund y Dr. H. Rahardjo. "Soil Mechanics for Unsaturated Soils". John Wiley & Sons, Inc. 1993.
  6. G. Torres Hernández. "Estimating the Soil-Water Characteristic Curve Using Grain Size Analysis and Plasticity Index". Thesis. Arizona State University. 2011.
  7. D.G. Fredlund y A. Xing. "Equations for the soil-water characteristic curve". Canadian Geotechnical Journal, 31: 521-532, NRC. 1994.
  8. C.H. Delahaye y M. Onorato. "Caracterización geotécnica e hidrometalúrgica del mineral de la Mina de Gualcamayo". Informe Técnico Interno. Instituto de Investigaciones Mineras. FI-UNSJ. 48. 2013.

Impacto da pré-concentração em um  
minério de zinco silicatado

Impacto de la pre-concentración en un  
mineral de zinc silicatado

Sanches, J.G.<sup>1</sup>  
Neto, D.J.<sup>1</sup>  
Bergerman, M.G.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo - Av. Prof. Mello Moraes, 2373, São Paulo - SP, Brasil  
julia.guimaraes.sanches@gmail.com

## RESUMO

A pré-concentração consiste no descarte prévio de material com pouco ou nenhum conteúdo de metal antes da alimentação do concentrador. Tal prática causa uma série de impactos nas operações subsequentes, como redução do consumo de energia por tonelada de metal produzido, nos casos em que o material rejeitado apresentar WI elevado; diminuição do desgaste abrasivo em tubulações, rotores de bombas e revestimento de moinhos, quando o rejeito exibir AI alto; além de impactos na flotação, como aumento de recuperação e eliminação de flutuações no teor de alimentação. Neste sentido, a pré-concentração diminui custos operacionais, aumenta a rentabilidade da planta e permite o aproveitamento de minérios marginais. Para quantificar a influência da pré-concentração na usina de beneficiamento este trabalho teve como metodologia a realização de ensaios de flotação, com amostras de minério de zinco willemítico, que passaram por etapa de pré-concentração em comparação com amostras do mesmo minério que não foram pré-concentradas. A pré-concentração da willemita foi realizada por jigagem com material grosseiro (-12,7 +1,18 mm) e foi responsável por um descarte de aproximadamente 47% da massa com um teor de Zn de apenas 3,6% e um conteúdo de 72 % de dolomita, principal contaminante.

**Palavras-chave:** Pré-concentração, jigue, willemita, zinco.

## RESUMEN

La pre-concentración consiste en el descarte previo de material con poco o ningún contenido de metal antes de la alimentación del concentrador. Tal práctica causa una serie de impactos en las operaciones subsiguientes, como reducción del consumo de energía por tonelada de metal producido, en los casos en que el material rechazado presenta WI elevado; disminución del desgaste abrasivo en tuberías, rotores de bombas y revestimiento de molinos, cuando el rechazo muestra AI alto; además de impactos en la flotación, como aumento de recuperación y eliminación de fluctuaciones en el contenido de alimentación. En este sentido, la pre-concentración disminuye costos operacionales, aumenta la rentabilidad de la planta y permite el aprovechamiento de minerales marginales. Para cuantificar

la influencia de la pre-concentración en la planta de beneficiamiento este trabajo tuvo como metodología la realización de ensayos de flotación, con muestras de mineral de zinc Willemita, que pasaron por la pre-concentración en comparación con muestras del mismo mineral que no fueron pre-concentrado. La premezcla de la willemita fue realizada por lo jigge con material grueso (-12,7 +1,18 mm) y fue responsable de un descarte de proximidad el 47% de la masa con un contenido de Zn de sólo el 3,6% y un contenido de 72% de dolomita.

**Palabras clave:** Pre-concentración, jigge, willemita, zinc.

## INTRODUÇÃO

Atualmente tem-se encontrado cada vez mais minérios com baixo teor que exibem uma complexidade de associações mineralógicas, granulometria de liberação mais fina e alta diluição. O tratamento destes minérios requer operações de cominuição mais elaboradas com intensivo consumo energético e várias etapas de concentração, aumentando custos de instalação e operação da usina (1). Nestes casos, a adoção de uma estratégia de pré-concentração que elimina parte da ganga previamente, diminui custos e maximiza a produção, pode viabilizar projetos até então inviáveis. Já no caso de projetos existentes, esta prática pode ainda aumentar a vida útil do empreendimento por transformar minérios marginais em ROM (2,3)

A pré-concentração do minério antes das etapas dispendiosas, como moagem e flotação, consiste em descartar-se uma fração da ganga liberada, ou parcialmente liberada, com pouca ou nenhuma quantidade do metal de interesse, reduzindo a massa a ser alimentada no concentrador. Isto traz uma série de benefício para as operações subsequentes, como redução do consumo de energia por tonelada de metal produzido, nos casos em que o material rejeitado apresentar WI elevado; diminuição do desgaste abrasivo em tubulações, rotores de bombas e revestimento de moinhos, quando o rejeito exibir AI alto; além de impactos na flotação, como aumento de recuperação e eliminação de flutuações no teor de alimentação (4,5).

O aumento da recuperação global com a adoção de etapa de pré-concentração é ilustrado com os resultados observados na planta de Castlemaine Goldfield – Lion Gold Corp (Austrália). Nesta operação, 48% da alimentação foi rejeitada como ganga, quase dobrando o teor

da alimentação da planta de processamento. Embora apenas 92,6% do ouro tenha sido recuperado na pré-concentração, a recuperação global aumentou 3,8% devido ao aumento no teor da planta. Assim, com a rejeição da ganga e com aumento da recuperação, o consumo de energia para o ouro produzido, em MWh/oz, diminuiu 30% com a utilização da pré-concentração (6).

Na mina de Pirquitas (Argentina) da Silver Standard Resources, um circuito de pré-concentração com Inline Pressure Jig (IPJ) foi instalado depois da britagem terciária. Em termos de desempenho, o IPJ fornece uma alimentação mais concentrada para os processos posteriores, com teores variando de 300 a 400 g de Ag/t em comparação com um ROM de 180 g de Ag/t. Foi observado também, melhorias em torno de 10 a 20% na recuperação da flotação e aumento na produção do metal (5).

A pré-concentração não é uma estratégia nova e tem sido praticada por meio de tecnologias consolidadas capazes de tratar partículas grosseiras. Tais tecnologias podem ser separação em meio denso (Ciclone de meio denso (DMC), tambor de meio denso, Dyna Whirpool (DWT) e triflo), jigagem, *ore sorting* e separação magnética.

Tendo em vista os impactos da pré-concentração na usina, o objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade da pré-concentração, por meio de jigagem, para um minério de zinco silicatado da extração de Extremo Norte em Vazante-MG.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de minério de zinco silicatado foi coletada no circuito de britagem de um empreendimento mineiro brasileiro e foi estudada para averiguar a possibilidade de remoção da ganga previamente a moagem e adicionalmente qual seria o impacto desta pré-concentração.

A amostra totalizou uma massa inicial de aproximadamente 73 kg e foi homogeneizada em pilha alongada, de onde se retirou uma alíquota de 3,64 Kg para análise granuloquímica nas malhas 12,7; 6,35; 3,35 e 1,18 mm. Com a massa restante, separou-se 25,36 Kg como amostra tal qual, que não passou pela etapa de pré-concentração, e 44,2 Kg que foi preparado e submetido à pré-concentração por jigagem. O fluxograma da Figura 1 ilustra as etapas que a amostra submetida à pré-concentração passou.

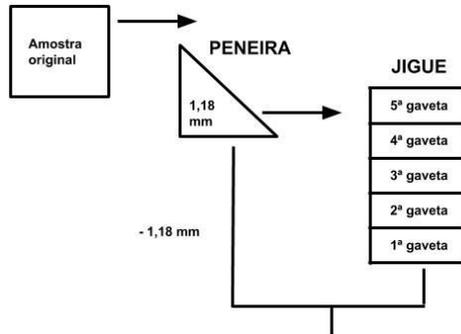


Figura 1. Fluxograma das etapas do circuito de pré-concentração.

Para que se pudesse realizar a jigagem o material fino (-1,18 mm), não alimentou a operação de jigagem (*by pass* da operação), sendo assim, a alimentação foi escalpada, retirando-se esta fração, uma vez que os finos interferem na operação do jigue.

Utilizou-se o jigue de estratificação semi-piloto (AllMineral Minijig) fabricado pela All jig (Figura 2). Este equipamento permite a coleta das camadas estratificadas, mediante a retirada das gavetas justapostas. O ensaio foi realizado com aproximadamente 40 kg de minério com as seguintes condições operacionais: a válvula de admissão de ar foi aberta em 50 %, a válvula de pressão que controla a amplitude do pulso foi aberta em 60% e a rotação do motor foi estabelecida em 74 rpm. O material previamente escalpado em 1,18 mm foi depositado por cima do crivo, situado sob as gavetas. Então, o equipamento foi preenchido com água até que todo o leito de partículas ficasse imerso e operou durante 30 min. Após a estratificação, o material foi retirado das gavetas, encaminhado à estufa e posteriormente pesado e submetido a análise química.



Figura 2. Jigue utilizado no programa de testes.

Foi britado o pré-concentrado até que fosse totalmente passante em 1,18 mm e realizou-se a homogeneização do material. O mesmo procedimento foi realizado para a amostra tal qual.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra os resultados encontrados na análise granuloquímica.

Tabela 1. Valores da análise granuloquímica do material tal qual

QUÍMICA POR FAIXA												
Fração (mm)	Massa			Teores					Distribuição no ensaios (%)			
	Retido (Kg)	Retido simples (%)	Passante Acumulad o (%)	Zn	Fe	Pb	CaO	MgO	Zn	Fe	Pb	MgO
				%	%	%	%	%				
+12,7	0,00	0,00	100,00									
-12,7+6,35	2,03	55,77	44,23	19,53	2,87	0,29	17,32	12,05	57,12	57,31	54,80	55,26
-6,35+3,35	0,77	21,15	23,08	18,87	2,59	0,31	17,80	12,70	20,93	19,62	22,22	21,54
-3,35+1,18	0,51	14,01	9,07	18,17	2,67	0,29	17,79	12,56	13,35	13,40	13,77	14,26
-1,18	0,33	9,07	0,00	18,07	2,98	0,30	17,24	12,36	8,59	9,67	9,22	8,94
<b>Total calculado*</b>	<b>3,6</b>			<b>19,07</b>	<b>2,79</b>	<b>0,30</b>	<b>17,48</b>	<b>12,29</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
<b>Total analisado**</b>				<b>19,73</b>	<b>2,90</b>	<b>0,27</b>	<b>16,34</b>	<b>11,90</b>				
<b>Total calculado (+1,18)</b>	<b>3,3</b>			<b>19,17</b>	<b>2,77</b>	<b>0,29</b>	<b>17,50</b>	<b>12,28</b>				

\* Calculado a partir da média ponderada de cada fração

\*\* Valor da análise química da amostra cabeça

Esta análise mostrou como a granulometria do material pouco interfere nos teores dos elementos de interesse. Além disso, pode-se observar uma compatibilidade entre os teores de alimentação calculados e os analisados o que mostra uma análise química consistente e sem eventuais problemas de preparação de amostras.

Os resultados obtidos na estratificação em jigge podem ser visualizados na Tabela 2. O produto pré-concentrado foi composto pelas gavetas 1 e 2. O rejeito foi uma composição das gavetas 3, 4 e 5.

Tabela 2. Valores da análise química do material pré-concentrado.

JIGAGEM (-12,7 +1,18mm)												
Produto	Massa (kg)	Massa (%)	Teores (%)					Distribuição (%)				
			Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)	CaO (%)	MgO (%)	Zn	Pb	Fe	CaO	MgO
1ª gaveta	12,00	27,47	46,02	0,31	5,52	3,66	2,41	65,20	32,70	49,72	5,55	5,30
2ª gaveta	8,88	20,33	17,41	0,27	2,98	19,09	12,56	18,25	21,00	19,85	21,40	20,44
3ª gaveta	8,18	18,73	3,78	0,23	1,80	26,77	19,45	3,65	16,48	11,05	27,64	29,16
4ª gaveta	7,96	18,22	3,81	0,21	1,44	27,00	19,05	3,58	14,64	8,60	27,13	27,79
5ª gaveta	2,64	6,04	2,39	0,20	0,91	28,63	16,96	0,74	4,62	1,80	9,54	8,21
Total jigge calculado*	39,66	90,80	19,53	0,26	3,06	18,23	12,50	91,42	89,44	91,01	91,25	90,89
Total jigge analisado**			19,17	0,29	2,77	17,50	12,28					
Cabeça jigge***			19,07	2,79	0,30	17,48	12,29					
<b>Pre-concentrado (G1+G2)</b>	<b>20,88</b>	<b>47,80</b>	<b>33,85</b>	<b>0,29</b>	<b>4,44</b>	<b>10,22</b>	<b>6,73</b>	<b>83,45</b>	<b>53,70</b>	<b>69,57</b>	<b>26,94</b>	<b>25,74</b>
Rejeito (G3+G4+G5)	18,78	42,99	3,60	0,22	1,52	27,13	18,93	7,98	35,74	21,45	64,31	65,16
By pass (1,18mm)	4,02	9,20	18,07	0,30	2,98	17,24	12,36	8,58	10,56	8,99	8,75	9,11
<b>Pré-concentrado + By-pass</b>	<b>24,90</b>		<b>31,30</b>	<b>0,29</b>	<b>4,21</b>	<b>11,36</b>	<b>7,64</b>	<b>92,02</b>	<b>64,26</b>	<b>78,55</b>	<b>35,69</b>	<b>34,84</b>
Total calculado*	43,68	100,00	19,39	0,26	3,05	18,14	12,49	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Cabeça***			19,73	0,27	2,9	16,34	11,9					

\* Calculado a partir da média ponderada de cada gaveta

\*\*Extraído da química por faixa ( Total calculado sem -1,18)

\*\*\* Cabeça (Total calculado extraído da química por faixa)

Quando considerada apenas a massa de alimentação do jigge, foi obtido um descarte de aproximadamente 47% da massa como rejeito, com um teor de Zn de apenas 3,6% e um conteúdo de 72% de MgO e 70% de CaO, principais contaminantes. Em contrapartida, recupera-se no pré-concentrado 91% do Zn em apenas 53% da massa alimentada.

Os teores de Fe, MgO e CaO sem a pré-concentração (alimentação da jigagem) são de 3,06%; 12,50% e 18,23%. Após a pré-concentração os teores destes mesmos componentes ficaram 4,44%; 6,73% e 10,22% respectivamente.

Para efeito de estudos, o pré-concentrado foi blendado ao *by pass*, com este acréscimo de material, a recuperação metalúrgica do zinco passou a ser de 92%. O teor do Zinco subiu de 19% na amostra original, sem pré-concentração, para 31,29% na amostra final blendada.

Pode-se observar também que mesmo tendo uma pequena queda no teor de zinco de 33 para 31% quando acrescentado o *by pass* nas gavetas de concentrado do jig, a mistura ainda é vantajosa para o concentrado final pelo aumento da recuperação mássica do zinco. Quando consideramos apenas o material jigado como concentrado, a recuperação do zinco é de cerca de 83% e quando acrescentamos o material fino (-1,18 mm) ao concentrado final, essa recuperação passa a ser 92%. Além disso, também há um pequeno aumento na quantidade da ganga, não interferindo negativamente no resultado final pois o teor ainda é menor do que a amostra original, ou seja, na parte tal qual o teor de MgO é de 11,9% enquanto na pré-concentrada + *by pass*, é de 7,64 e para o CaO, os números são 16,34% na alimentação original contra 11,36% após o jig e o blend.

## CONCLUSÃO

Os resultados dos ensaios em escala laboratorial mostraram, pela análise granulométrica, que as faixas granulométricas não alteram significativamente nos teores de interesse para o material. Todas as alimentações analisadas quando comparadas com as calculadas resultam em números consistentes, ou seja, evidencia uma boa análise química somada a falta de eventuais problemas de preparação das amostras. Após a utilização do jig, fica evidente, também, que este método de pré-concentração para o minério utilizado é bastante eficaz. Tornou-se vantajoso o blend entre as gavetas 1 e 2 resultantes do jig e o fino (*by pass*) como concentrado do processo. Os números para o elemento de interesse, o zinco, mostram uma recuperação mássica de 92% e um aumento do teor de cerca de 19% para cerca de 31%. Quando observada a ganga do material (MgO e CaO), os teores caíram de 12,50% e 18,23% respectivamente na alimentação para 7,64% e 11,36% no concentrado final.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Nexa Resources pela doação das amostras, realização das análises químicas e bolsa de estudos em parceria com o

CNPq (Projeto Inova Talentos), para o segundo autor deste trabalho. Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo pelo apoio com a realização dos ensaios de jigagem e ao Laboratório de Tratamento de Minérios da EPUSP pelo apoio para a realização dos ensaios de britagem e peneiramento. Agradecemos também ao CNPq pelo apoio por meio do edital Universal, processo 449932/2014/1 e bolsa produtividade, processo CT2016 – 308767/2016-0 e a Pró-reitoria de Graduação da USP pela bolsa de iniciação científica do autor principal do presente estudo. Por fim, agradecemos ao Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP pelo apoio financeiro para que os autores participassem do evento.

## REFERÊNCIAS

1. BERGERMAN, M.; NETO, D.; et al. “Redução do consumo de energia de circuitos de moagem com a utilização de pré-concentração de minerais sulfetados.” *Holos*, Ano 30, Vol. 3 2014.
  2. BAMBER, A S. Integrated mining, pre-concentration and waste disposal systems for the increased sustainability of hard rock metal mining. 2008. 331p. Tese (Doutorado) - The Faculty of Graduate Studies (Mining Engineering), University of British Columbia, Vancouver, 2008.
  3. MURPHY, B; VAN ZYL, J; DOMINGO, G. Underground Preconcentration by Ore Sorting and Coarse Gravity Separation. In: NARROW VEIN MINING CONFERENCE, Perth. 2012.
  4. CRESWELL, G. M. Pre-concentration of base metal ores by dense medium separation. In: SAIMM cooper, cobalt, nickel and zinc recovery conference, 2001, Joanesburgo: SAIMM, 2001. p. 1-10.
  5. GRIGG, N. J.; DELEMONTE, G. J. The Pre-Concentration Of Precious And Base Metal Deposits Using The Inline Pressure Jig (IPJ); Higher Feed Grades And More Metal. 2015. Disponível em: <<http://www.ceecthefuture.org/wp-content/uploads/2015/06/IMPC-2014-Pre-concentration-Paper-Revision-CEEC-150825.pdf>>. Acesso em: 25 Out. 2015.
- GRIGG, N. Implementing Eco-Efficient Comminution Strategies, In 8TH INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING SEMINAR, Santiago, Chile, 2011.

Mineral characterization and processing  
of barite from contendas of sincorá - Ba  
- Brazil

Caracterização e processamento mineral  
da barita de contendas do sicorá -  
Bahia - Brazil

Eliana S. Mano<sup>1</sup>  
Arthur Pinto Chaves<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – Av. Prof. Mello Moraes, 2373 –  
05508-900 SP, Brazil – [elli\\_mano@hotmail.com](mailto:elli_mano@hotmail.com)



## ABSTRACT

**B**arite is a barium sulphate mineral ( $\text{BaSO}_4$ ) with high specific weight ( $4.5 \text{ g/cm}^3$ ). It is specially used as a drilling fluid in oil and gas exploration, to suppress high formation pressures and to prevent blowouts.

Two samples of Contendas of Sincorá – Bahia State – Brazil, were studied in order to develop a mineral processing route to recover barite. The mineral characterization (X-ray fluorescence and X-ray diffractometry analysis) revealed that the samples are composed respectively of 55 and 75% of barite; however, their  $\text{SiO}_2$  contents were considered high, varying from 40 to 25% (weight %).

A gravity separation process was proposed due to the large difference of specific weights between quartz and barite with values of 2.65 and 4.5, respectively. The sinking and floating tests were performed on the ore sieved at screen of 6.35, 1.19 and 0.149 mm. Bromoform was used as a heavy liquid ( $2.89 \text{ g mL}^{-1}$ ). The results showed that 90% of the material was concentrated in the sunk product, suggesting that quartz is still associated to barite, probably by liberation problems.

Therefore, the samples were crushed to  $<0.149 \text{ mm}$  (100# Tyler) and submitted to froth flotation tests. The reverse flotation of quartz did not reveal good results since quartz was still associated to barite in the depressed product. Thus, a direct froth flotation of barite was carried out and the results showed an improvement of the barite concentrate. The metallurgical recoveries obtained were 64 and 76% (weight percent) with 82% and 85% of barite content.

**Keywords:** process mineralogy, barite, froth flotation

## RESUMO

A barita é um sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) com alta densidade ( $4.5 \text{ g/cm}^3$ ). É usada como fluido de perfuração na exploração de gás, pois impede a formação de altas pressões, que poderiam acarretar explosões.

Dois amostras oriundas do município de Contendas of Sincorá, localizado no estado da Bahia – Brazil, foram estudadas com o objetivo

determinar uma rota de processamento mineral a ser implantada neste depósito. A caracterização mineral, realizada através de análises químicas por fluorescência de raios e mineralógicas por difratometria de raios X revelaram que as amostras são compostas por 55 a 75% em massa de barita e o quartzo, considerado ganga, pode compor de 40 a 25% da amostra.

A separação gravítica foi considerada, em razão da diferença de densidade entre estes dois minerais (quartzo- 2.65 e barita- 4.5). Ensaio de afunda-flutua foram realizados no minério retido nas malhas de 6,35; 1,19 e 0,149 mm, usando bromofórmio como líquido denso ( $2.89 \text{ g mL}^{-1}$ ). Os resultados mostraram que 90% do material foi concentrado no produto afundado, sugerindo que o quartzo afundava juntamente com a barita, provavelmente por problemas de liberação.

Por fim, as amostras foram moídas abaixo de 0,149 mm (100# Tyler) e realizaram-se ensaios de flotação. A flotação reversa não mostrou bons resultados, o quartzo era arrastado juntamente com a barita para o produto deprimido. A flotação direta da barita foi testada e os novos resultados mostraram melhor seletividade no concentrado de barita. As recuperações metalúrgicas alcançadas foram de 64 e 76% (% em massa) com teores de 82% e 85% de barita.

**Palavras chaves:** caracterização mineral, barita e flotação.

## INTRODUCTION

The main barite use is to control slurry density in drilling for petroleum exploitation. Nearly 90% of the world barite resources is intended to petroleum exploitation. The Brazilian production of barite refers to only 0.04% of the world production [1].

Contendas de Sincorá is a small city in the south-west part of Bahia State. The deposit was firstly studied by CBPM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, a governmental organism of the Bahia State, responsible to conduct geological researches in the Bahia State. The preliminary studies revealed that the deposit has nearly 200 thousand tons of resources [2]. The mineralization is located in the volcano-sedimentary complex of Contendas-Mirante [3].

## MATERIALS AND METHODS

In this study, the bulk samples were characterized in LCT laboratory at Sao Paulo University – EPUSP. The chemical analysis was performed by X-ray fluorescence (XRF) from Bruker (S8 – Tiger model) and the minerals were identified by randomly oriented X-ray powder diffraction. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Bruker AXS D8 Endeavor diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation - 40 kV, 40 mA- Lynx eye detector) from 2 to 70° 2 $\theta$  with steps of 0.02° 2 $\theta$  and a counting time per step of 115s (converted from scanning mode). The LOI results were obtained from bulk sample heated to 1020°C for 2 hours [4].

For the barite concentration, physical separations by specific weight difference were tested, since barite and quartz specific weights exhibit a large difference. Therefore, a sink-float test was done, using bromoform ( $\rho=2.89$  g/cm<sup>3</sup>) to separate particles smaller than 6.35 mm, 1.19 mm and finally <0.149 mm. Under these conditions, quartz should remain within the float product whereas the barite should sink.

Froth flotation experiments were also performed varying promoter reagents, reagents addition, pH, time, impeller speed and others. A summary is exhibited in Table 3.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

According to chemical analysis (XRF) and X-ray diffraction (XRD), the samples are composed mainly by barite (50 to 60 wt%) and secondarily by quartz (Figure 1 and Table 1). The XRF also suggests the presence of another mineral of strontium, probably celestine (SrSO<sub>4</sub>). Quartz content varies from 20 to 40% (wt%). The table 1 shows the XRF results for the two samples.

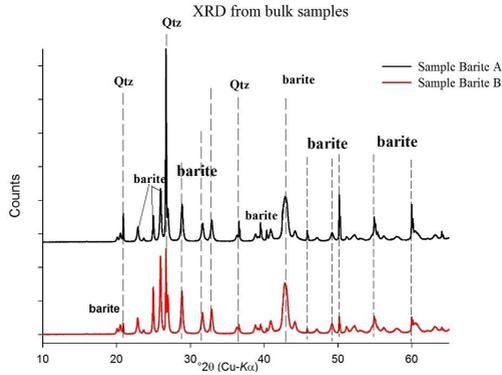


Figure 1 – XRD patterns for the two bulk samples studied.

Once the mineralogical contents were identified, the concentration essays were performed in order to determine the better mineral separation process to be applied to this deposit.

Due to the remarkable specific weight difference for barite ( $\rho=4.48 \text{ g/cm}^3$ ) and quartz ( $\rho=2.65 \text{ g/cm}^3$ ), the gravity concentration could be a good option. Therefore, a sink-float test on density 2.89 was proposed. The sink/float results are shown in the table 2.

Table 1 - XRF for the bulk samples (Wt%±0.001)

oxides	Barite A	Barite B
Na <sub>2</sub> O	0,414	0,479
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,32
SiO <sub>2</sub>	40,1	25,6
SO <sub>3</sub>	18,4	23,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,098	0,057
SrO	1,25	1,42
BaO	36,5	45,4
PF	2,95	3,18

Table 2 - Sink/float results for the two samples (Wt%) - error ±0,01%.

Size fraction (mm)	float	sink	total	Size fraction (mm)	float	sink	total
sample A				sample B			
+6,35	8,30	91,7	100	+6,35	1,58	98,4	100
-6,35 + 1,19	11,85	88,2	100	-6,35 + 1,19	2,86	97,1	100
-1,19 + 0,149	18,42	81,6	100	-1,19 + 0,149	7,35	92,6	100

The gravity concentration was not able to properly separate quartz from barite, due to probably quartz grains are not released from barite particles. This assumption is confirmed by the higher proportion of float material into the finest particle sizes. Due to the fact that gravity concentration loses efficiency in the finest particle sizes, a froth flotation operation was tried to concentrate this ore.

The reverse flotation of quartz was tested with 250 g of sample crushed to less than 0.149 mm. Experimental froth flotations tests were done on the samples A and B, varying pH and reagents (Flotigam EDA from Clariant and Aerofloat 855 from Cytec) additions as shown in table 3.

Flotigam EDA from Clariant is an eterdiamine partially etoxilade. Flotigam additions varied from 76 to 130 g/t, with around 250 g of the sample crushed less than 0.149 mm. Many pHs conditions were tested and the reversed froth flotation experiments used an 1.5 min flotation time at 1.200 rpm (rougher) and 1.5 min of flotation at 1.200 rpm (scavenger).

To evaluate the efficiency of the froth flotation experiments, the specific weight of the products was controlled, instead of the chemical control. The measured specific weight determination of the flotation products is easier and faster to obtain than XRF analysis. Moreover, the cost of the chemical analysis is high. On the other hand, the products of specific weight nearly to  $4.48 \text{ g/cm}^3$  suggest a high barite concentrate. On the other hand, products around  $2.65 \text{ g/cm}^3$  indicate a pure quartz tailing. Thus, the best flotation conditions should result in a barite concentrate with  $\rho \approx 4.48 \text{ g/cm}^3$  and mass recovery of nearly 60% for sample A and 80% for sample B.

However, the barite concentrate did not acquire good results and in order to verify an adequate liberation degree was obtained, scanning electron microscopy observations were performed, as presented in Figure 2. The barite concentrate exhibited few particles of liberated quartz; nevertheless, the quartz concentrate revealed many liberated barite particles together to quartz. It suggests that either the speed of flotation was not adequate or the reagent was not efficient.

Table 3 - Experimental froth flotations (EFF) conditions – error  $\pm 0,01\%$ 

EFF	Sample	Flotation type	reagent	pH	Dose (g/t)	Float (wt%)	Depressed (wt%)	RPM	specific weight
1	A	reverse	Flotigam	5	76	82.8	17.2	1200	2.99
2	A	reverse	Flotigam	6,5	100	64.1	35.9	1200	4.47
3	A	reverse	Flotigam	7	100	67.0	33.0	1200	4.31
4	A	reverse	Flotigam	7,5	100	63.3	36.7	1200	4.42
5	A	reverse	Flotigam	8	100	62.5	37.5	1200	4.25
6	A	reverse	Flotigam	8,5	76	63.2	36.8	1200	5.01
7	A	reverse	Flotigam	8,5	80	58.3	41.7	1200	4.31
8	A	reverse	Flotigam	8,5	100	59.8	40.2	1200	4.60
9	A	reverse	Flotigam	8,5	110	58.8	41.2	1000	4.58
10	A	reverse	Flotigam	8,5	120	59.8	40.2	1000	4.45
11	A	reverse	Flotigam	8,5	130	60.9	39.1	1000	4.58
12	A	reverse	Flotigam	9	100	56.3	43.7	1000	4.57
13	A	reverse	Flotigam	10	100	46.5	53.5	1000	4.23
14	A	reverse	Flotigam	10,5	100	55.1	44.9	1000	4.37
<b>15</b>	<b>A</b>	<b>direct</b>	<b>Aero 855</b>	<b>8,5</b>	<b>20</b>	<b>63.9</b>	<b>36.1</b>	900	<b>4.48</b>
1	B	reverse	Flotigam	8,5	60	42.9	57.1	900	4.50
2	B	reverse	Flotigam	8,5	76	34.9	65.1	1000	4.57
2b	B	reverse	Flotigam	8,5	76	33.8	66.2	900	4.57
3	B	reverse	Flotigam	9,5	100	46.1	53.9	900	4.62
4	B	direct	Aero 855	8,5	13	75.6	24.4	900	4.01
<b>5</b>	<b>B</b>	<b>direct</b>	<b>Aero 855</b>	<b>8,5</b>	<b>20</b>	<b>76.2</b>	<b>23.8</b>	900	<b>4.55</b>
6	B	direct	Aero 855	8,5	30	74.6	25.4	900	4.14

Some experiments were performed twice varying the impeller rotation, however the results did not change as observed in Table 3 EFF2 and 2b for sample B. Thereby, direct froth flotation of barite was tested with Aero float 855 of Cytec as shown in Table 3. The results were improved. Acronym EFF15 stands for sample A and EFF4 to EFF6 for sample B. The collector Aero float 855 promoter refers to a petroleum sulphonates. Table 4 shows the chemical results for the best froth flotation experiment for samples A and B where Acronyms EFF15 and EFF5 stand for samples A and B, respectively. The results for the barite concentrate revealed an almost pure barite content with 54.8 and 56.7% of barium. For the compound, the theoretical barium content exhibits 58.8% of barium, according to reference [5]. The metallurgical recoveries were 94.2% for sample A and 90.7% for sample B.

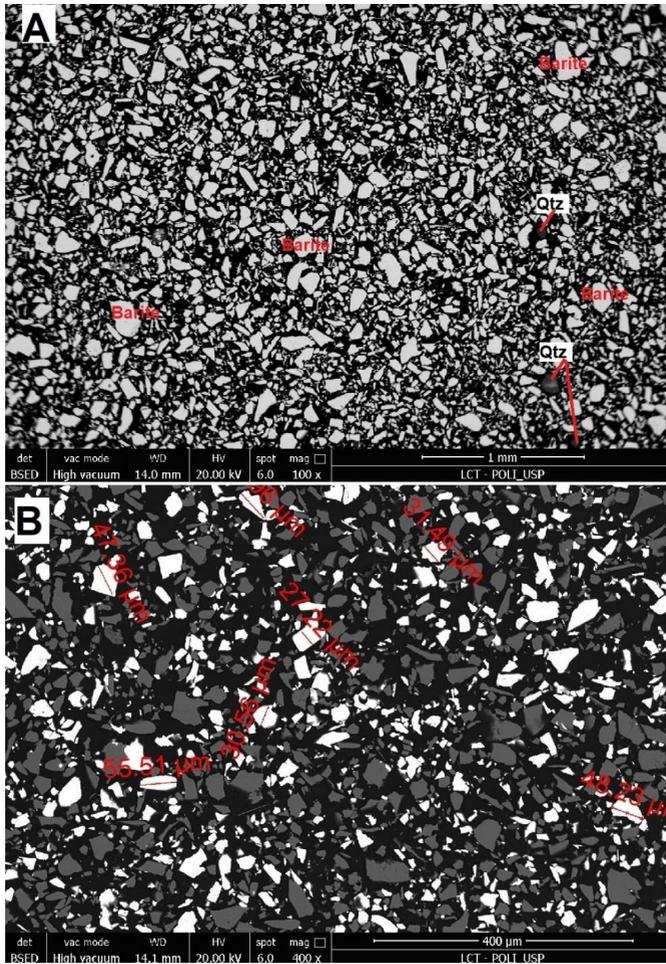


Figure 2 – SEM/BSE image of the reversed froth flotation products. A- barite (white particles) concentrate exhibited few particles of liberated quartz (grey particles). B- the floated concentrate shows liberated barite particles. The particles size are measured by image analysis software from SEM/BSE image.

Table 4 - Chemical results (XRF wt%  $\pm 0.001$ ) for the froth flotation products obtained from direct froth flotation by Aerofloat 855

Oxides	Sample A		Sample B	
	conc. Ba	conc. Si	conc. Ba	conc. Si
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.45	-	0.46
SiO <sub>2</sub>	6.36	91.0	5.72	89.7
S	11.2	0.72	11.4	0.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.24	0.08	0.30
SrO	1.67	0.11	1.49	0.11
Ba	54.8	3.59	56.7	4.18
PF	8.43	2.61	6.55	3.03

## CONCLUSIONS

The samples are mainly composed of barite and quartz, with small proportions of celestine and clay minerals.

Sink-float separations were tested and they did not exhibit good results, as the liberation degree occurs in the finer size fractions (<0.149 mm).

Many flotations experiments were performed in order to obtain the best separation condition and the most efficient reagents promoters. The concentrate quality was determined by concentrate specific weight measured by pycnometry. A barite concentrate will present a  $\rho \approx 4.48$  g/cm<sup>3</sup>, whereas a quartz concentrate will exhibit a  $\rho \approx 2.65$  g/cm<sup>3</sup>.

The best froth flotation condition was a direct flotation of barite with the reagent Aero float 855 (20g/t) in pH of 8.5 with 1.5 min of flotation at 900 rpm (rougher) followed by a 1.5 min of flotation at 900 rpm (scavenger). Under these conditions a barite concentrate was obtained with 55 to 58% of barium and metallurgical recoveries of 91-94%.

The specific weight control to verify the quality of the products from froth flotation experiments revealed itself a fast, inexpensive and good methodology.

## REFERENCES

1. Brasil. Sumário Mineral. Departamento Nacional da Produção Mineral. Coord: Lima, T.M. and Neves, C.A.R 135 p. 2016.  
Vilela, M.. CBPM arrenda área de barita para pesquisa complementar. Mining.com – Notícias. Accessed: <http://noticiasmineracao.mining.com/2016/12/27/cbpm-homologa>

pesquisa-de-barita-do-sincora-a-fibra-participacoes/ in 30/04/2018.

Mello, E.Z.V. de. Estudo da ocorrência de fluorita, barita e metais básicos da Fazenda Jurema, Barra da Estiva, Bahia. PhD thesis. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 221 p. 1982.

Dean, W.E Jr.. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. Journal of sedimentary petrology. 44, 1, 242-248. 1974

Luz, A.B. da and Baltar, C.A.M. Rochas e Minerais Industriais: Barita. Coord: Luz, A.B. da and Lins, F.A.F.. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. 990p. 2008.

Efecto de la mineralogía y de la geología en las propiedades de arenas de fracturación

Effect of the mineralogy and geology on fracturing sand properties

Sarquís, P.  
Cevinelli, H.  
Castro, G, García  
L., Salem, C.

---

Instituto de Investigaciones Mineras-UNSJ-Av. San Martín 1109 oeste-San Juan, AR-  
psarquis@unsj.edu.ar



## RESUMEN

Las arenas de fracturación constituyen hoy un nuevo e importante campo de aplicación para la minería argentina. Se trata de un mineral industrial de alto valor y con estrictas exigencias en cuanto a su calidad. Esta se mide mediante ensayos normalizados, determinando propiedades físicas y químicas que muy pocos recursos pueden satisfacer. Para lograr un producto apto para esta aplicación es necesario procesar a los yacimientos sedimentarios que reúnen ciertas características. La posibilidad de que una arena se adapte para este uso depende notoriamente de su mineralogía y de la geología en la que cristalizó el cuarzo. Se presentan datos en donde se vincula los procesos aplicados, la calidad del producto obtenido con las características mineralógicas y el tipo de formación geológica en la que se formó la roca primaria.

**Palabras Clave:** procesamiento de minerales, arenas de fracturación, mineralogía

## ABSTRACT

Fracturing sands nowadays constitute a new and important field of application for mining in Argentina. It is an industrial mineral of high value and particular quality requirements. This is measured by standardized tests, determining physical and chemical properties that very few resources can satisfy. To achieve a product that is suitable for this application, it is necessary to process sedimentary deposits which have certain characteristics. The possibility of such sands to fit for this use depends on significantly of their mineralogy and geology in which quartz was crystallized. We present data that associate the applied processes, the quality of the product obtained with the mineralogical characteristics and the type of geological formation in which the primary rock was formed.

**Key words:** mineral processing, fracturing sands, mineralogy

## INTRODUCCIÓN

El Fracking ha sido utilizado por la industria petrolera y de gas doméstico desde hace 75 años. Recientemente, el desarrollo de nuevas tecnologías de perforación horizontal mediante fracturación hidráulica, ha posibilitado la producción de los recursos de gas natural previamente irrecuperables. En Wisconsin se usa para aumentar la productividad de los pozos de abastecimiento de agua en rocas tales como el granito. También tiene potencialidad para la producción de metano a partir de yacimientos de carbón y de esquistos bituminosos. Las arenas de fracturación mejoran la producción en pozos en yacimientos de baja permeabilidad, hasta en un 300%.

Actualmente, la producción de yacimientos convencionales de gas y petróleo sigue siendo mayor, los que también se explotan mediante fracking para mejorar su rendimiento [1], [2]. En los últimos cinco años, los reservorios no convencionales han sido intensamente desarrollados en la Argentina. Estos reservorios son de muy baja permeabilidad y requieren ser estimulados hidráulicamente para producir. Las arenas que se emplean deben reunir condiciones de forma, composición química y resistencia para cumplir con la función de mantener abierta la fractura y facilitar la circulación del hidrocarburo.

### Actividades y Metodologías

Las características de un yacimiento de arena o de arenisca, sobre todo la génesis de su roca de origen y los procesos posteriores de transporte y la acción del agua; definen marcadamente las propiedades de los granos y su potencialidad como recurso para el uso petrolero. El tratamiento en una planta de limpieza, mejora notablemente las características por el aumento en la liberación, eliminación de pátinas, separación de materiales arcillosos y de minerales magnéticos y finalmente pueden conducir a un producto que se ajuste a las normas.

En otros casos, cualquier tratamiento es insuficiente para mejorar la forma de los granos y su resistencia a la compresión. Por esta razón la mayor parte de las acumulaciones de arenas cuarzosas no tienen potencialidad como arenas de fracturación.

Otro parámetro que no puede descuidarse es la localización de la materia prima. La disponibilidad de agua, vías de comunicación, gas, energía eléctrica y sobre todo el costo de transporte; pueden dejar de lado materiales con características físicas destacadas.

Se procesaron muestras de diferentes acumulaciones de Argentina. Los muestreos y reconocimientos de los yacimientos estuvieron a cargo de empresas que luego enviaron porciones para su estudio. Las operaciones iniciales fueron la trituración y clasificación. Posteriormente se emplearon procesos para disgregar, limpiar la superficie de los granos y el hidrociclado para separar las fracciones que están fuera de rango. La separación magnética permite eliminar a las partículas de óxidos y luego se hace un fraccionamiento. Los productos finales se someten a ensayos normalizados para establecer su aptitud. El Instituto de Investigaciones Mineras ha certificado Normas ISO 9001, para hacer estos ensayos.

## Muestras

Para vincular la respuesta al procesamiento y las propiedades de la arena limpia con las características mineralógicas y la génesis del yacimiento; se seleccionaron para el estudio muestras que provienen de diferentes ambientes geológicos.

Al oeste, la **Cordillera Andina**, presenta algunas acumulaciones de arena con propiedades que pueden favorecer el uso como agentes de sostén.

Tabla 1. Características de los yacimientos estudiados

Origen de las Acumulaciones	Tipos de Cuarzo Mayoritario	Resistencia a la Compresión (Rotura)	Esfericidad y Redondez	Pérdida por solubilidad en medio ácido
Sistema de Los Andes Central	Amorfo y hialino	Pérdida a 5000 psi menor a 8%	Regular a buena	Media
Sierras Pampeanas	Hialino	Pérdida a 5000 psi mayor al 15%	Mala	Alta
Cuenca Paranaense	Lechoso-Amorfo	Pérdida a 5000 psi menor a 6%	Buena	Muy baja
Sedimentarias Marinas (Patagonia)	Hialino 50% Lechoso-Amorfo 50%	Pérdida a 5000 psi menor a 8%	Regular a buena	Baja

En el escudo de Brasilia, la cuenca de los **Ríos Paraná y Uruguay** y sus afluentes contienen arenas de buena composición química y mineralógica con cuarzo amorfo y un importante transporte y lavado natural por los cursos de estos ríos. Son arenas de color amarillo pardo, de buena redondez y esfericidad constituidas por cuarzo y son muy resistentes a la compresión.

Otras muestras son provenientes del **Macizo Patagónico** incluyen acumulaciones muy importantes de depósitos de origen marino, someros, de alta a media energía. En ciertos lugares son areniscas compactas que presentan una matriz arcillosa blanca que les confiere cierta tenacidad. Los granos de cuarzo son esféricos y bien redondeados, resistentes a la rotura.

En **Sierras Pampeanas** existen algunas acumulaciones de arena formadas en épocas geológicas recientes, cuyo proceso de transporte no ha sido suficiente para redondear sus clastos y mejorar su resistencia.

Las características destacadas de los cuatro tipos de depósitos se resumen en la tabla 1.

## CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS

### Muestra de Sistema de Los Andes Central.

Los granos están naturalmente bien clasificados con algunos

aglomerados ligados por una pasta caolinítica. En la figura 1 se puede observar la muestra procesada, lavada y clasificada granulométricamente. Se identifican granos de cuarzo monocristalino y hialino, los granos tienen regular esfericidad y redondez.

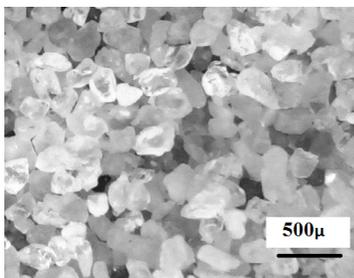


Figura 1. Muestra de los Andes Central, arena lavada y clasificada

### **Muestra del Macizo Patagónico**

Contiene cuarzo monocristalino y ágatas de colores variados, también granos oscuros de minerales magnéticos, aglomerados de cuarzo, clastos de arenisca y partículas blancas. La esfericidad de los granos es buena y no manifiesta reacción al ácido HCl. En la figura 2 se observan los granos luego de la depuración. En esta clase cerrada se advierte cierta uniformidad en la forma y composición. Hay pocas partículas oscuras y algunos granos de cuarzo de aspecto hialino. La forma de los granos evidencia su potencialidad para su uso en fracturamiento.

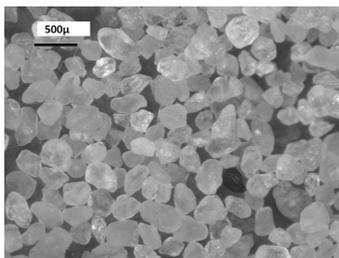


Figura 2. Muestra del Macizo Patagónico procesada, clase -40+70 # ASTM

### **Muestra de la Cuenca Paranaense**

Contiene cuarzo monocristalino y ágatas de colores variados. También se ven granos oscuros de minerales magnéticos, aglomerados de cuarzo y clastos de ágata tamaño guija, se identifican cuarzo lechoso y hialino, pátinas ferruginosas muy finas y clastos oscuros de óxidos. En la figura 3 se muestra después de los procesos de lavado. Se observa un alto porcentaje de granos de cuarzo monocristalino y hialino redondeados y ágatas de colores, son de buena esfericidad y redondez. La resistencia a la compresión es buena y no hay reacción al ácido clorhídrico.

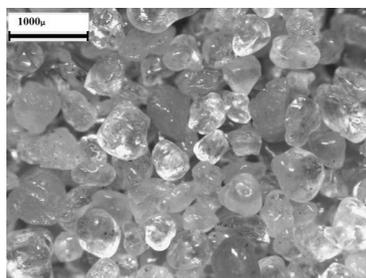


Figura 3. Muestra Cuenca Paranaense procesada

### **Muestra de la Región de las Sierras Pampeanas**

Está formada por granos de cuarzo hialino, poco redondeados, con minerales de hierro, feldespatos y arcillas. También se ven granos oscuros de minerales magnéticos y de pórfidos. En la figura 4 se muestra la arena luego de su lavado. Se reconocen individuos de cuarzo lechoso y hialino (mayoritario) y granos blancos sueltos de aspecto sacaroide tipo arcilla. Hay algunos agregados irregulares sueltos y formando aglomerados. Estas partículas reaccionan al agregado de ácido clorhídrico evidenciado por el burbujeo de los gases.

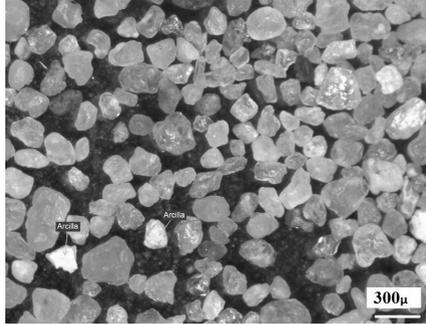


Figura 4. Arena Sierras Pampeanas depurada

## ENSAYOS Y RESULTADOS

En cada caso, porciones separadas por cuartero fueron procesadas mediante limpieza superficial por agitación. Por tamizado o usando hidrociclones, se eliminaron los rechazos gruesos o finos. La separación magnética se aplicó para apartar a los óxidos y las partículas oscuras. Finalmente, a la arena limpia y seca se la fraccionó por tamizado en las clases que demanda la industria petrolera, en el rango de malla 16 a 140, ASTM (3). Las más usadas en fracturación hidráulica son la -30+70 y -40+70#, ASTM.

### **Muestras de la región de Los Andes.**

El ensayo normalizado de compresión a 5.000 psi dio una pérdida por rotura del 5%, para la clase -40+70 #, muy aceptable si se considera el límite del 10% que indica la norma. La Densidad Absoluta es de 2.70g/cm<sup>3</sup> [4]. La pérdida por solubilidad en ácido fue de 4% promedio de varias muestras, lo que significa que el lavado no logró eliminar totalmente las patinas de mineral arcilloso que recubre los granos y otras impurezas que generan pérdida por solubilidad.

La turbidez dio valores promedio de 100 NTU, menor al máximo admitido de 250 NTU pero elevado para un proceso de limpieza en laboratorio. Este punto está relacionado con la pérdida por solubilidad

en ácido. La Esfericidad y Redondez dieron un promedio de 0.7 y 0.6 respectivamente, lo que representa valores muy aceptables. La recuperación es también admisible ya que alcanza promedios del 75-80%.

### **Muestra de la Cuenca Patagónica**

El ensayo de compresión a 5.000 psi dio una pérdida por rotura del 4.2%, bastante por debajo del límite del 10% que indica la norma. La Densidad Absoluta es de 2.70g/cm<sup>3</sup>. La pérdida por solubilidad en la mezcla ácida del ensayo estándar fue de solamente 1.3%, también debajo del límite del 2%. La turbidez se midió en 179 NTU, menor al máximo admitido de 250 BTU. La determinación de la forma de los granos dio valores de 0.7 de Esfericidad y de 0.6 de Redondez. Otro aspecto destacable es el Rendimiento en peso del procesamiento, distintas muestras de este depósito arrojaron recuperaciones de entre 80 al 90%. Valor relativamente alto [5], [6].

### **Muestras de la cuenca Paranaense**

En varias muestras de arena lavada se determinó una pérdida por solubilidad cercana al 1%, valor que está dentro del límite establecido en la norma. La turbidez es muy baja, de 15 a 25 NTU, esto se relaciona con lavados y acarreo que realizan los cursos de agua. En los granos se determinó un factor de Esfericidad promedio de 0.8 y de 0.7 de Redondez, que representan valores muy aceptables. La Densidad Absoluta es de 2.69 g/cm<sup>3</sup>. La recuperación en el procesamiento es alta, del orden del 85%. La rotura de los granos a una presión de 5.000 psi, es baja, oscilando entre el 3.0 y 4.0%.

### **Muestra de las Sierras Pampeanas**

Esta arena exhibe un comportamiento totalmente distinto. El rendimiento del lavado es inaceptablemente bajo, del 20% y en casos excepcionales llega al 60%. Solamente los minerales magnéticos

representan más de un 20% en peso. Contiene feldespatos que afectan la esfericidad y especialmente la resistencia a la compresión. Los feldespatos no se eliminan con los procesos de lavado. La arena procesada está lejos de cumplir con los parámetros de la norma, a 5.000 psi, la rotura fue para distintas muestras de entre 15 y 34%. La forma de los granos tampoco se ajusta a lo límites, la Redondez promedio es de 0.3 y la Esfericidad de solo 0.5. La alta pérdida por solubilidad, en general mayor a 6%, se debe a la dificultad de eliminar por procesos de bajo costo las impurezas de feldespatos micas y arcillas.

## CONCLUSIONES

La respuesta a los procesos de lavado y las características destacadas de las arenas depuradas, están directamente relacionadas a la génesis de los yacimientos que le dieron origen y a los posteriores procesos de meteorización por acarreo en cursos de agua y por el viento. Las muestras de arenas cuarcíferas con composición de sílice amorfa, que han sido sometidas a un fuerte proceso de meteorización natural, presentan las mejores condiciones para ser empleadas con AS.

## REFERENCIAS

1. Demoustier A. “Contribution a la caractérisation des quartz auriferes de la région de Cabo de Gata, province d’Almería, Espagne. Pétrographie-thermoluminescence-inclusions fluides”. Travail de fin d’études, Faculté Polytechnique de Mons. 63p + Annexe. 1995
2. López. Alicia. S. “Análisis de alternativas para incrementar la producción en pozos fracturados del campo palo azul, reservorio Hollín”. 2009
3. American Society for Testing and Materials -ASTM C-778-87. Annual Book of ASTM Standards, Sec. 4.
4. David López M., Claudio Eberhardt J. – “Sustitución de arena normalizada de Ottawa por una arena estandarizada nacional”

Control y tratamiento de efluentes  
Cierre de minas  
Reciclaje

---

Captura de  $\text{sr}^{2+}$  por electrodeposición con electrodos cu-ni diseñados con asistencia de impresión 3-d.

Capture of  $\text{sr}^{2+}$  using electrodeposition with cu-ni electrodes designed with assisted 3-d printing.

Cornacchiulo, F.<sup>1</sup>

Ávalos, A.<sup>1</sup>

Cangiano, M. d. I. A<sup>2</sup>

Esquivel, M.R.<sup>3/4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Sábato (UNSam-CNEA), Av. Gral Paz 1499 San Martín Bs. As.,1650, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-(FICA-UNSL) Ruta 148 Ext. Norte (5730) Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

<sup>3</sup>Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET), Av. Bustillo 9500 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

<sup>4</sup>UNCo-Bariloche, Quintral 1250 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

Contacto: [esquivel@cab.cnea.gov.ar](mailto:esquivel@cab.cnea.gov.ar)



## RESUMEN

Los efluentes acuosos conteniendo  $\text{Sr}^{2+}$  son estudiados para resolver el problema de la captura y remoción de  $^{90}\text{Sr}$ . Actualmente, esta operación se realiza colocando dispositivos estáticos de gran tamaño. En este trabajo, el enfoque es a la inversa, y se diseñan dispositivos que capturen al catión “in situ”. Se diseñaron matrices de PLA (ácido poliláctico) por fundido por deposición (FPD), una técnica de impresión 3-D obteniéndose los mejores resultados a temp. de extrusión igual a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de lecho igual a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  para un llenado de 40% de polímero. A partir de ellas, se construyeron electrodos de Cu-Ni por prensado a  $5\text{ kg/cm}^2$  y asistencia térmica optimizada en  $\text{Ar(g)}$  a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 h. Los reactivos y productos fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). La composición elemental fue estudiada por espectroscopía dispersiva en energías (EDS). El sistema fue probado en una solución patrón de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M y a valores experimentales de  $V = 24\text{ V}$  e  $I = 0,15\text{ A}$ . Se determinaron experimentalmente las reacciones globales en cada electrodo.

**Palabras Clave:** Control de efluentes, Captura de estroncio, Impresión 3-D, SEM, XRD.

## ABSTRACT

The  $\text{Sr}^{2+}$  aqueous effluents containing  $\text{Sr}^{2+}$  are studied to solve the capture and removal of  $^{90}\text{Sr}$ . Currently, this process is done by setting up large capture devices. In this work, the engineering of the problem is different and the devices are designed to “in situ” capture the cation. PLA (poly-lactic acid) matrixes were produced by melting deposition, a 3-D printing technique. The best results were obtained using an extrusion nozzle temperature of  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a bed temperature of  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  using a polymer selected infill of 40%. Using these matrixes, Cu-Ni electrodes were fabricated by mechanical press. The best result was

obtained using a press value of 5 kg/cm<sup>2</sup> and an optimized thermal assistance at 700 °C for 5h. The reactants and the products were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The elemental composition was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). The system was tested in a pattern solution of Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1 M at experimental values of V = 24 V and I = 0,15 A. The global electrode reactions were experimentally determined.

**Keywords:** Effluents control, Strontium capture, 3-D printing, TEM, SEM, XRD.

## INTRODUCCIÓN

El control, captura y remoción de contaminantes radiactivos en medios acuosos es un problema actual, no sólo asociado a la producción de los isótopos correspondientes utilizados en medicina y producción de energía eléctrica sino a los inconvenientes derivados de la generación de residuos y/o accidentes en plantas nucleares [1-2]. Actualmente, esta problemática se analiza diseñando dispositivos estáticos de tamaño diverso localizados en la cercanía de la generación del isótopo correspondiente. De esta manera las técnicas asociadas para la captura y posterior remoción están mayormente ligadas a procesos de adsorción/absorción en la superficie o en el seno de los materiales de captura [3-4]. Eventualmente, la remoción de los mismos es llevada a cabo y el material captor almacenado. En este proyecto, se utiliza un enfoque diferente. Se diseñan electrodos que eventualmente puedan ser contenidos en dispositivos móviles que se acerquen al sitio de producción o inconveniente y realicen la captura “in situ”. Como el medio involucrado es acuoso y la problemática exige el traslado auto sustentado del móvil, se ha elegido la impresión 3-D como método de diseño para las diferentes partes involucradas en el proceso. En este trabajo, nos enfocamos en el diseño de los electrodos utilizados para el método de captura. Las matrices para fabricar los electrodos

se fabricaron por fundido por deposición (FPD), una técnica de impresión 3-D utilizando ácido poliláctico (un polímero biodegradable) como insumo. A partir de estas matrices se diseñaron los electrodos utilizando Cu, Ni y sus aleaciones obtenidas por el método del citrato-gel [5]. El trabajo describe los resultados iniciales hallados sobre las reacciones de electrodo, la caracterización fisicoquímica de éstos y la evolución de los productos de reacción.

## EXPERIMENTAL

Los electrodos fueron sintetizados a partir de Ni (Alfa Aesar, malla 325, 99,8% metal de referencia), Cu (Aldrich, malla 200, 99% metal de referencia) y aleaciones Ni-Cu fabricadas por el método de citrato-gel [5]. Los electrodos fueron depositados en una matriz diseñada por impresión 3-D utilizando ácido poliláctico (PLA-Grilon3  $\pm$  0.03 mm) como filamento y fabricada por deposición fundida (Impresora Prusa 3D i3 plus c/autonivel) con una temperatura de boquilla de 190 °C, una temperatura de lecho de 60 °C y un porcentaje de llenado (infill) de 40%. Los electrodos fueron prensados a 5 kg/cm<sup>2</sup> y luego tratados en atmósfera de Ar en flujo a 700 °C por 12 h. Los electrodos fueron testeados en solución patrón de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Puratronic, 99,9965% metal de referencia) utilizando un equipo multiparámetro (Altronix EZDO-PC pH, cond, TDS). La reacción fue llevada a cabo utilizando una fuente de control de voltaje y corriente ( Amrel PPS-1322) a V = 24 V e I = 0,15 A. La morfología y composición elemental de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando dos microscopios: SEM -THERMOFISHER -Nova Nano-SEM 230 y THERMOFISHER -INSPECT S50. La composición elemental fue estudiada por espectroscopía dispersiva en energías (EDS) un detector asociado al microscopio de barrido (EDAX, Octane pro). La estructura y microestructura de las fases fue analizada por difracción de rayos X (XRD) usando un difractorómetro PANanalytical Empryean Cu K<sub>α</sub> operado a 40 kV y 30 A. La caracterización microestruc-

tural fue realizada utilizando el método Rietveld usando el software FullProf [6]. Como referencia para la caracterización por difracción de rayos X, se utilizó un patrón NYST ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización inicial de los electrodos

En la Figura 1 a, se presentan los difractogramas correspondientes a los polvos de Cu, Ni y Cu-Ni de partida. En los polvos puros, se observa un muy buen desarrollo cristalino evidenciado por una relación intensidad de pico a fondo alta y un perfil esbelto. En los polvos obtenidos por el método del citrato-gel se presenta un menor desarrollo cristalino. Estos parámetros fueron cuantificados a través del cálculo del tamaño de cristalita ( $D$ ) y la deformación del parámetro de celda ( $s$ ). El resumen de los parámetros calculados se presenta en la Tabla 1. Nótese el mayor desarrollo cristalino en los elementos puros (Cu, Ni) indicados por un mayor valor de  $D$ . Las tres estructuras provienen de síntesis y acondicionamientos en condiciones de equilibrio y presentan valores similares de  $s$ .

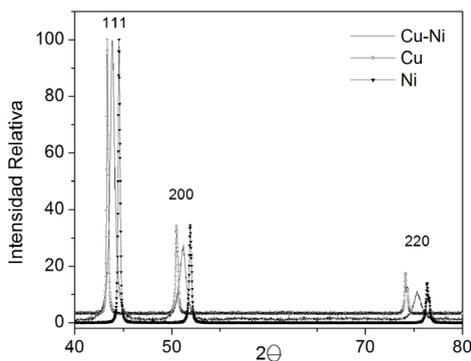
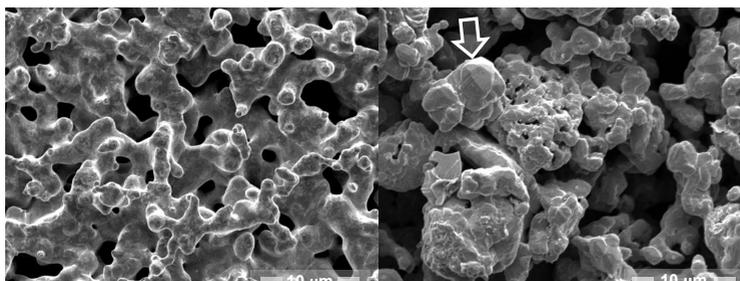


Figura 1. Difractogramas de Cu, Ni y aleación Cu-Ni

Tabla 1. Propiedades micro-estructurales de las fases analizadas.

Fase	hkl	$D$ (Å) $\pm 10$	$s$ (%) $\pm 0,05$
Cu	111	>1000	0,1
	200	>1000	0,1
Ni	111	>1000	0,1
	200	>1000	0,1
Cu-Ni	111	600	0,1
	200	600	0,1

En la Figura 2, se presentan 2 micrografías de los electrodos obtenidos luego de su prensado y su tratamiento térmico a 700 °C en Ar. La micrografía presentada en 2.a corresponde a Ni y la mostrada en 2.b a Cu. Puede notarse la buena homogeneidad y porosidad general de ambos electrodos atribuible a la baja presión de prensado (5 kg/cm<sup>2</sup>) lo que facilita la difusión del fluido y productos de reacción. La temperatura de tratamiento lleva a una difusión de grano que produce una estructura interconectada y estable mecánicamente lo que facilita el montaje de los electrodos en el dispositivo y su buena adhesión a los cables conductores. Las diferencias en morfología son notables. Aunque el Cu y el Ni cristalizan en el mismo grupo espacial (*Fm3m*), el hábito y forma de este grupo son más evidentes en el primero que en el segundo. Esto es debido a la temperatura de tratamiento que favorece una mayor difusión y por ende la aparición de la morfología externa correspondiente al grupo espacial. Nótese, en especial, la morfología de la partícula indicada por una flecha blanca y gris en la figura 2. Ese hábito y forma son característicos del grupo espacial *Fm3m*.



### Caracterización de los electrodos luego de reacción

La caracterización morfológica de los electrodos luego de operación por 15 min en solución de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M a un  $V = 24 \text{ V}$  e  $I = 0,15 \text{ A}$  y posterior secado en vacío, se presenta en las micrografías SEM de la Figura 3. En esta reacción, se utilizaron electrodos de Cu. El cátodo se presenta en la Figura 3 a y el ánodo en la Figura 3 b. Los análisis de EDS realizados a los electrodos se muestran en la Tabla 2.

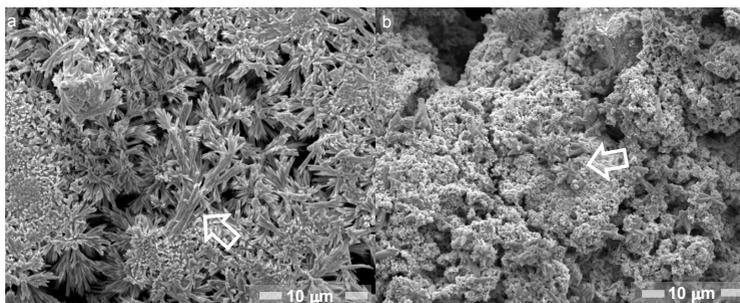


Figura3. Micrografías SEM. a) Cátodo de Cu. b) Ánodo de Cu.

El electrodo de la Figura 3.a muestra la formación de un depósito radicular cercano a la morfología de los coliflores. La distribución de elementos encontrados en el cátodo medidos por EDS se presenta en la Tabla 2. Se puede observar la presencia de Sr y Cu. El electrodo de la Figura 3.b muestra una evolución morfológica diferente, donde se forman superficies accidentadas y terminaciones similares a puntas de estrellas, como se ejemplifica en la Figura con una flecha blanca y gris. La distribución de elementos encontrados en el ánodo, cátodo y residuo de solución de electrodo se presenta en la Tabla 2. Como se encuentra en el sumario de valores distribuidos en la Tabla, en el ánodo sólo se observa Cu, en el cátodo sólo se observa Sr y en las partículas de residuo, se observa la presencia de ambos elementos. La presencia de Cu en el residuo puede obedecer a la violencia con la que se desarrolla la reacción de evolución de gas  $\text{O}_2(\text{g})$  en el ánodo.

Tabla 2. Análisis EDS a los electrodos y residuos sólidos

Zona y Partícula		% At ± 5		
		Cu	Sr	Otros Mg, Al
Ánodo (Fig. 3.b)	Medición 1-superficie	100	-----	-----
	Medición 2-superficie	100	-----	-----
Cátodo (Fig. 3.a)	Medición 1-superficie	-----	100	-----
	Medición 2-superficie	----	100	-----
Residuo	Medición 1-partícula	10	90	-----
	Medición 2-partícula	10	75	10

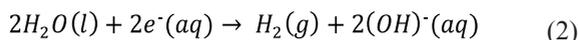
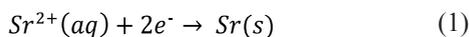
### Reacciones en electrodo

La reacción global en la celda es exotérmica, con un aumento de T de 22 a 56,2 °C y con un aumento de pH de 7 a 13 para un V = 24 V e I = 0.15 A. A partir de una disposición inicial marcada por la disociación de los iones Sr<sup>2+</sup> y (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> a pH 0 7, la reacción progresa con aumento cualitativo de la conductividad iónica y con evolución lenta de gases observable en ambos electrodos y progresivo cambio en el pH. En la Figura 2 b, se observa que los electrodos de Cu son porosos y de tamaño de poros y de tamaño de partículas relativamente homogéneos. La morfología del cátodo resultante luego de la reacción que se muestra en la Figura 3.a no tiene relación con la de la Figura 2.b y lo que se observa es la deposición de Sr en forma radicular sobre la superficie del electrodo a partir de las observaciones de EDS. La morfología del ánodo, que se muestra en la Fig. 3b, es también diferente de la del electrodo inicial y la del cátodo. El ánodo presenta la formación de distintas topografías entre las que destaca la presencia de terminaciones en punta similares a estrellas. En el ánodo la única especie superficial observada es Cu. En los residuos sólidos de la celda, se observa la presencia de Cu, producto de la evolución vigorosa de los gases en los electrodos y Sr producto del precipitado por aumento de pH en el sistema.

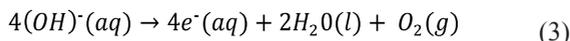
En base a estas observaciones, se proponen las siguientes reaccio-

nes:

En el cátodo, se reduce el  $Sr^{2+}$  y se produce la reducción de  $H_2O$  con formación de  $H_2(g)$  y  $(OH)^-(ac)$  de acuerdo a las siguientes reacciones:



En el ánodo, ocurren el consumo de  $(OH)^-(ac)$  y la formación de  $O_2(g)$  de acuerdo a:



Para una reacción global:



Lo que implica que con las condiciones experimentales seleccionadas, esta celda puede producir la reducción de  $Sr^{2+}$  a  $Sr$  generando los  $(OH)^-$  necesarios para producir la formación de  $H_2(g)$  y  $O_2(g)$ , dos sustancias inocuas, como co-productos de reacción.

## CONCLUSIONES Y SUMARIO

En este trabajo se optimizaron condiciones experimentales para la producción de electrodos de Cu-Ni asistidos por impresión 3-D. Los electrodos obtenidos presentaron porosidad y distribución de tamaños homogéneas debido a la baja presión de prensado, el control de forma por el diseño de la matriz y las condiciones de asistencia térmica. De esta manera, los electrodos de Cu evidenciaron el hábito y forma del grupo espacial en el que cristaliza la estructura ( $Fm3m$ ). Estos electrodos fueron colocados en una solución patrón de  $Sr(NO_3)_2$  y con las condiciones de voltaje y corriente elegidas y con la ayuda de las

técnicas experimentales seleccionadas, se caracterizaron los electrodos, sus productos y se discriminaron las reacciones que conducen a la reducción de  $\text{Sr}^{2+}$ , el objetivo buscado. Esta reacción se produce sin el agregado de otros aditivos y con la co-producción de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ , dos sustancias inocuas en un proceso que se intenta sea factible de realizarse en un dispositivo móvil de captura.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a M.Corte y P. Troyón por asistencia técnica, a UNCo (PI B202-2017) por financiamiento parcial del trabajo. Se agradece al servicio de Microscopía y Difracción de Rayos X del Depto. Caracterización de Materiales (CAB-CNEA).

## REFERENCIAS

1. B.L. Rosenberg, J.E. Ball, K. Shozugawa, G. Korschinek, M. Hori, K.Namba, T. E Johnson, A. Brandl. G. Steinhauser. "Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 1: Depth profiles of radiocesium and strontium-90 in soil". Appl. Geochem. 85 Part B, 201-208, 2017.
2. J.H. Song. "An assessment of the environmental contamination caused by the Fukushima accident". J. Environm Management. 206, 846-852, 2018. S.
3. Y. Kim, Y.K. Kim, J.H. Kim, M.S. Yim, D. Harbottle, J.W.Lee. "Synthesis of funcionalized porous motmorillonite via solid-state NaOH treatment for efficient removal of cesium and strontium ions". App. Surface Sc. 450, 404-412, 2018.
4. D. Alby, C. Charnay, M. Heran, B. Prelot, J. Zajac. "Recent developments in nanostructures inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms and selectivity- A review". J. Hazard. Materials. 344, 511-530, 2018.
5. M. d. I. A. Cangiano, M.W. Ojeda, M.d.C. Ruiz. "Effect of pH

value and calcination temperature on synthesis and characteristics of Cu-Ni nano-alloys” Trans. Nonferrous Met. Soc. Ch., 25, 3664-3677, 2015.

6. J. Rodriguez-Carvajal. “Recent developments of the program FULLPROF”. Comm. Powder Diffr (IUCr). 26, 12-19, 2001.

Caracterización de materiales diseñados  
para control de efluentes gaseosos

Characterization of materials designed  
for control of gaseous effluents

Ávalos, A.<sup>1</sup>  
Zelaya, E.<sup>2</sup>  
Esquivel, M.R.<sup>2/3</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto Sábito (UNSam-CNEA), Av. Gral Paz 1499 San Martín Bs. As. ,1650, Argentina.

<sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET), Av. Bustillo 9500 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

<sup>3</sup>UNCo-Bariloche, Quintral 1250 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

Contacto: [esquivel@cab.cnea.gov.ar](mailto:esquivel@cab.cnea.gov.ar)



## RESUMEN

**E**n este trabajo, se optimizó un método de fabricación y se caracterizaron los materiales obtenidos, diseñados para la captura de efluentes gaseosos. El método incluyó dos etapas. La primera fue por molienda reactiva, donde se procesaron mezclas  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}-3\text{Ni}$  en atmósfera de  $\text{N}_2(\text{g})$  por 360 min. Las mezclas fueron luego tratadas a 1400 °C en aire por 12 h y a 900 °C en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  por 8 h. La estructura, nanoestructura, microestructura, morfología y composición elemental de reactivos, intermediarios y productos fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM- THERMOFISHER -TECNAI F20 G2 operado a 200 kV), por microscopía de barrido (SEM - THERMOFISHER-Nova NanoSEM 230 y THERMOFISHER-INSPECT S50) y difracción de rayos X (PANalytical Empyrean operado a 40 kV y 30Å). El producto final posee las propiedades buscadas:

- 1) Abundancia de puntos triples y superficies apropiadas para la interacción catalítica o reactiva de Ni con las especies gaseosas objetivo.
- 2) Resistencia estructural y sostén suministrada por  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ .

**Palabras Clave:** Control de efluentes, molienda reactiva, TEM, SEM, XRD.

## ABSTRACT

In this work, a fabrication method was optimized and the obtained materials were characterized. These materials were designed to capture gaseous effluents. The method included two stages. The first one was reactive milling. In this stage,  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}-3\text{Ni}$  mixtures were processed under  $\text{N}_2(\text{g})$  atmospheres for 360 min. The second one included thermal treatments. The mixtures were treated under both air at 1400 °C for 12 h and  $\text{Ar}/\text{H}_2$  mixtures at 900 °C for 8 h. The structu-

re, nanostructure, microstructure, morphology, elemental composition of reactants, intermediates and products were characterized by transmission electron microscopy (TEM- THERMOFISHER -TECNAI F20 G2 operated at 200 kV), by scanning electron microscopy (SEM - THERMOFISHER-Nova NanoSEM 230 and THERMOFISHER-INSPECT S50) and X-ray diffraction (PANalytical Empyrean operated at 40 kV y 30Å). The product has the desired properties:

- 1) Large amount of boundary triple points and appropriate surfaces for the catalytic or reactive interaction of Ni with the selected gaseous species.
- 2) Large structural endurance and provided by the  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$  matrix.

**Keywords:** Effluents control, mechanical alloying, TEM, SEM, XRD.

## INTRODUCCIÓN

El diseño de materiales para la captura de efluentes gaseosos requiere estrategias de síntesis y posterior acondicionamiento del método de fabricación que reúnan productos que contengan dos características: el material catalítico (o reactivo) que debe intervenir en la reacción y la matriz de sostén correspondiente para retener el producto formado. Esta estrategia está destinada a la producción y montaje en dispositivos que puedan ser removibles y regenerados para su posterior uso.

En general, los materiales basados en  $\text{CeO}_2$ -Ni no han sido usados con este fin, sino para la conversión y reformado catalítico de gases [1]. Las alternativas para la captura de efluentes gaseosos sólo consideran materiales diseñados para captura a temperatura ambiente, pero no consideran la salida de éstos a temperaturas superiores a 100 °C [2-3]. Sin embargo, existen procesos que producen gases contaminantes a temperaturas superiores a 400 °C y que deben ser retenidos previo a su salida como los gases utilizados en la conversión de energía en

plantas nucleares. En este trabajo, se propone un método de síntesis de dos etapas para la formación de materiales compuestos cerámico-metal que presenten estructuras apropiadas para el contacto del metal catalítico y de sostén para toda la estructura que escapa a las técnicas de fabricación usualmente utilizadas para este propósito, basados en métodos diseñados por vía húmeda, entre las que destacan la producción por co-precipitación química, sol gel o por calcinación de los componentes [4]. Para ello, se propone un método consistente en dos etapas:

1- Molienda reactiva de los componentes.

2- Tratamiento térmico en aire y Ar/H<sub>2</sub>.

En el trabajo, se describen los resultados en cada etapa y se exponen las propiedades morfológicas, estructurales y composicionales del producto alcanzado.

## EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados para la mezcla inicial de metales/aleaciones fueron La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub> (REacton, 98,1% metal) y Ni (Alfa Aesar, 99,1% metal). Se utilizaron mezclas en relación 3 a 1. Las mezclas fueron procesadas por 360 min en un molino de media energía (Restch 100) a 300 rpm con un R = 10 en atmósfera de N<sub>2</sub>(g). Una vez completado el tiempo de molienda, una alícuota de las muestras fue tratada a 1400 °C durante 12 h en aire para obtener muestras totalmente cristalinas. Una vez procesadas, fueron reducidas en Ar/H<sub>2</sub> a 900 °C por 8 h. La estructura y la nanoestructura de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio THERMOFISHER - F20 G2, operado a 200 kV. La morfología y composición elemental de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando dos microscopios: SEM -THERMOFISHER -Nova NanoSEM 230 y THERMOFISHER-INSPECT S50. La composición elemental fue estudiada por espectroscopía dispersiva en energías (EDS) utilizando un detector

asociado al microscopio de barrido (EDAX, Octane pro). La estructura y microestructura de las fases fue analizada por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro PANanalytical Empyrean Cu  $K_{\alpha}$  operado a 40 kV y 30 Å. La caracterización estructural y microestructural fue realizada utilizando el método Rietveld usando el software FullProf [5]. Como referencia para la caracterización por difracción de rayos X, se utilizó un patrón NYST ( $Al_2O_3$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Molienda reactiva

En la Figura 1 a y b, se muestra dos difractogramas correspondientes a una muestra molida 15 min y 360 min, respectivamente. El perfil observado revela que las características cristalinas de cada uno de los componentes son muy diferentes. La aleación  $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}$  presenta una muy baja cristalinidad caracterizada por una baja relación altura de pico a fondo y ancho de pico a media altura relativamente grande. En comparación, puede notarse que los picos de Ni tienen un mayor desarrollo cristalino cuya cuantificación, definida por el tamaño de cristalita y la deformación del parámetro de celda, se presentan en la Tabla 1. El producto de esta etapa de molienda se halla en la denominada etapa inicial, definida por cambios micro-estructurales que no se traducen en cambios composicionales [6].

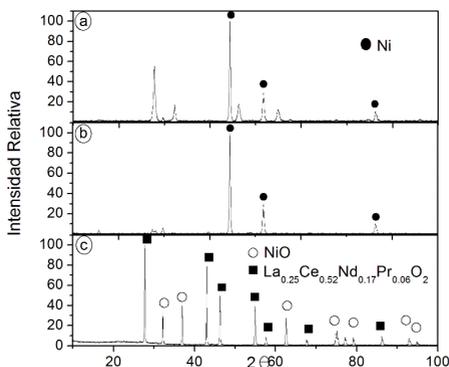


Figura 1. Difractogramas. Muestras molidas a) 15 min. b) 360 min. Las fases no señaladas corresponden a  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  c) Molida y tratada en aire a 1400 °C por 12 h.

Tabla 1. Propiedades micro-estructurales de las fases analizadas.

Muestra		Fase	hkl	$D$ (Å) ± 10	$s$ (%) ± 0.05
Molida 360 min	Tratada térmicamente				
X	-----	Ni	111	800	1
X	-----	$\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$	111	300	1
X	X	NiO	111	> 1000	0.6
X	X	$\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$	111	> 1000	0.8

Esta situación se observa en la nano-estructura de la muestra presentada en la Figura 2 donde se presentan dos patrones de área selecta (SAD). El patrón de la Figura 2 a fue realizado sobre una partícula cuya fase cristaliza en el grupo espacial  $Fm3m$  y con un 85% de contenido atómico en Ni determinado por EDS. En la misma, se observa que existen otros anillos no indexados. En la Figura 2 b, se presenta un patrón SAD de una partícula indexada como como  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  ( $Fm3m$ ) con contenido despreciable en Ni. En la Figura 3, se observan micrografías de campo claro y oscuro de la partícula presentada en la Figura 2 a. La figura 3.a muestran tamaños

de partículas menores a 50 nm en aglomerados de tamaños cercanos a 100 nm. El campo oscuro correspondiente se muestra en la figura 3.b. Nótese el tamaño no homogéneo de los dominios cristalinos, con un rango de tamaños entre 2 y 50 nm. Esto último, en coincidencia con el difractograma de la Figura 1 b.

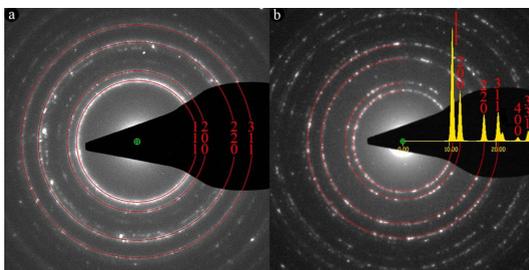


Figura 2. Patrones SAD. a) Partícula con composición mayoritaria en Ni pero indexada como  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  ( $Fm\bar{3}m$ ). b) Partícula con composición despreciable en Ni indexada como  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  ( $Fm\bar{3}m$ ).

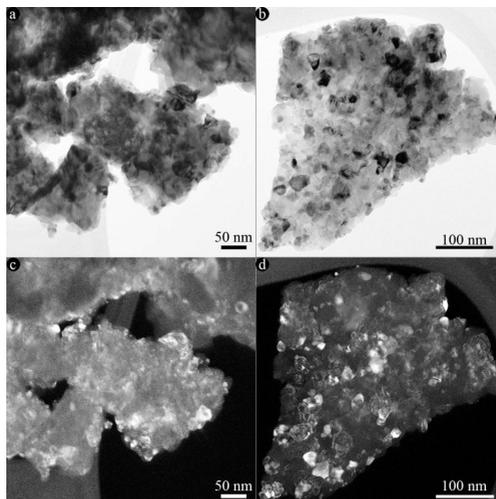


Figura 3. Micrografías TEM. Partícula cuyo patrón SAD se presenta en la Figura 2.a. a) Campo claro. c) Campo oscuro. Partícula cuyo patrón SAD se presenta en la Figura 2.b) Campo claro. d). Campo oscuro.

En la Figura 3 b se presenta una micrografía de campo claro de la partícula cuyo patrón SAD se muestra en la Figura 2.b. Nótese la distribución de los aglomerados de partículas de tamaños menores a 50 nm. La Figura 3.d, muestra una micrografía de campo oscuro de la partícula que se muestra en 3b. Obsérvese que la distribución de tamaños de dominios cristalinos es menor a 50 nm. Esta conclusión acuerda con la distribución de tamaños observada en la Figura 1 y la Tabla 1 y también indican que los componentes de la molienda reactiva se hallan en la *etapa inicial* [6].

### Tratamientos térmicos

En la Figura 4 se presentan imágenes obtenidas por SEM de las partículas tratadas térmicamente a 1400 °C en aire por 12 h cuyo difractograma se muestra en la Figura 1.c. En la Figura 4.a, puede notarse el desarrollo morfológico alcanzado por las fases  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$  y NiO con superficies claramente facetadas que se corresponden con el hábito y forma del grupo espacial  $Fm3m$ . En la Figura 4.b, se aprecia la distribución composicional por contraste atómico. Las zonas gris claro son asignadas a NiO (Ni) mientras que las más brillantes a La,Ce,Nd y Pr ( $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ ). Obsérvese que la imagen mantiene los contrastes de fases. En la Figura 4.c, se presenta un escaneo lineal de la línea gris claro que se observa en las Figuras 4a y 4b. Nótese la correspondencia elemental entre compuestos y la morfología exhibida por los mismos. Estos resultados se corresponden con el fuerte desarrollo cristalino de estas fases que se presenta en la Figura 1.c y en la Tabla 1.

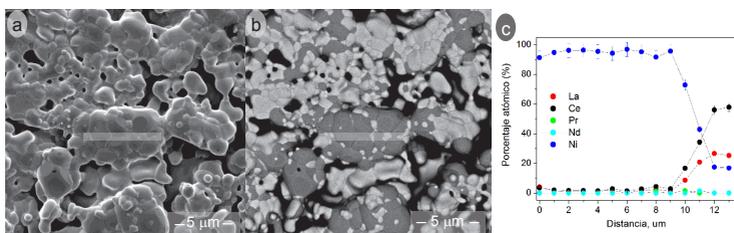


Figura 4.a y b. Micrografías SEM. a) Electrones secundarios. b) Electrones retrodispersados. c) Escaneo lineal realizado por EDS. El escaneo es sobre la línea gris claro que se presenta en las Figuras 4 a y 4 b.

En la Figura 5, se muestran imágenes SEM de las muestras que se presentan en la Figura 4 pero tratadas a 900 °C por 8 h. En la Figura 5.a se presenta una micrografía de electrones secundarios. Nótese el cambio morfológico inducido por la reducción en  $H_2(g)$ . En general, se ha perdido la definición de bordes de partículas hallada en la Figura 4.a. La imagen correspondiente a los electrones retrodispersados se presenta en la Figura 5.b. Las zonas brillantes corresponden a  $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2$  mientras que las gris claro a Ni. Nótese que el cambio morfológico llevado a cabo sostiene a las partículas de Ni dentro de la matriz de  $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2$ . El menor desarrollo cristalino observado en XRD se corresponde con el menor desarrollo de tamaño de partículas presentado en la Figura 5.b.

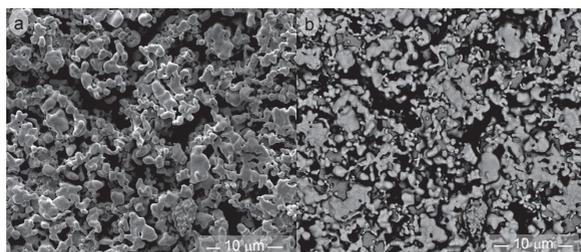


Figura 5.a y b. Micrografías SEM. a) Electrones secundarios. b) Electrones retrodispersados.

## CONCLUSIONES Y SUMARIO

En este trabajo, se sintetizaron y se caracterizaron materiales para la captura de gases en efluentes gaseosos. En la primera etapa, se sintetizaron por molienda reactiva compuestos  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{-3Ni}$  mezclados íntimamente. Para ello las mezclas, fueron molidas por 360 min hasta completar la *etapa inicial* de molienda y sin superarla, para no producir fases de composición intermedia. De esta manera, el compuesto presentaba superficies altamente reactivas para su posterior transformación por tratamiento térmico sin cambios composicionales. En la segunda etapa, estos materiales altamente reactivos fueron tratados en aire. Como resultado se obtuvieron compuestos  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2\text{-3NiO}$  con fuertes desarrollos de hábito y forma y alto desarrollo cristalino. El compuesto fue reducido en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  para obtener un compuesto  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2\text{-3Ni}$  apropiado para la captura de gases de efluentes.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a A. Geraci, M.Corte y P. Troyón por asistencia técnica, a UNCo (PI B202-2017) y ANPCyT (PICT 16148-2015) por financiamiento parcial del trabajo. Se agradece al servicio de Microscopía y Difracción de Rayos X del Depto. Caracterización de Materiales (CAB-CNEA).

## REFERENCIAS

1. S. Ratchahat, M. Sudoh, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe, C. Fukuhara. "Development of a powerful  $\text{CO}_2$  methanation process using a structured  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  catalyst". J.  $\text{CO}_2$  utilization. 24, 210-219, 2018.
2. S. Damyanova, B. Pawelec, R. Palcheva, Y. Karakirova, M.C. Capel Sanchez, G. Tyuliev, E. Gaigneaux, J.L.G. Fierro. "Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalyst for hydrogen production". App. Catal. B: Environm..

- 225, 340-353, 2018.
3. T. A. Le, M.S. Kim, S.H.Lee, T.W. Kim, E. D. Park. "CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalyst". *Catal. Today*. 293-294, 89-96, 2017.
  4. N. A. K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N.Ahmad. "Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review". *Renewable and sustainable energy reviews*. 82, 2570-2585. 2018.
  5. J. Rodriguez-Carvajal. "Recent developments of the program FULLPROF". *Comm. Powder Diffr (IUCr)*. 26, 12-19, 2001.
  6. L. Lu, M. O Lai. "Mechanical alloying". Kluwer Publishing. 1998.

Hidroxidos dobles laminares como adsorbentes para remover naranja de metilo de soluciones acuosas.

Layered double hydroxides as adsorbents for methyl orange removal from aqueous solutions.

María C. Cangiano<sup>2</sup>

Mercedes B. Quiroga<sup>2</sup>

Nora A. Comelli<sup>1</sup>

María C. Ávila<sup>1</sup>

María L. Ruiz<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>INTEQUI (CONICET) – FICA (UNSL). Ruta 55.Ext Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54-02657 531000. Int. 7033. [mlruiz@unsl.edu.ar](mailto:mlruiz@unsl.edu.ar).

<sup>2</sup>FICA-UNSL. Ruta 55. Ext Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54-02657 531000. Int. 7033



## RESUMEN

**E**n los últimos años ha ido en aumento la preocupación por la contaminación de recursos hídricos causada por el vertido de efluentes líquidos provenientes de la industria. El derramado indiscriminado de colorantes sobrantes de los procesos de lavado de la industria textil y tintórea es uno de las principales fuentes de contaminación de ríos, lagos, lagunas y napas subterráneas.

Actualmente se usan diferentes métodos para remover estas sustancias que son tóxicas para cualquier sistema biológico. Dichos métodos pueden ser químicos, físicos y biológicos. Es común la adsorción como técnica simple usando sólidos adsorbentes como los hidróxidos dobles laminares o más comúnmente llamados compuestos tipo hidrotalcita. Estos han sido empleados como adsorbentes o intercambiadores de iones para remover varias especies iónicas en solución acuosa.

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de una arcilla aniónica tipo hidrotalcita (HT) para remover un colorante azoderivado. Se estudia la influencia de concentración inicial de los colorantes, el tiempo de contacto y la masa de adsorbente en la adsorción.

La concentración final de Naranja de Metilo (NM) fue analizada en un espectrofotómetro UV. El sólido empleado como adsorbente ha sido diseñado en el laboratorio y caracterizado antes y después del proceso de adsorción. La hidrotalcita es un sólido prometedor para la captura del colorante estudiado.

**Palabras Clave:** hidróxidos dobles laminares, colorantes iónicos, adsorción.

## ABSTRACT

In recent years there has been an increasing concern about the contamination of water resources caused by the discharge of liquid

effluents from the industry. The indiscriminate dumping of leftover dyes from the washing processes of the textile and dye industry is one of the main sources of pollution of rivers, lakes, lagoons and underground layers.

Currently, different methods are used to remove these substances that are toxic to any biological system. These methods can be chemical, physical and biological. Adsorption is common as a simple technique using adsorbent solids such as layered double hydroxides or more commonly called hydrotalcite like compounds. These have been used as adsorbents or ion exchangers to remove several ionic species in aqueous solution.

The objective of this work is to evaluate the capacity of an anionic clay type hydrotalcite (HT) to remove an azoderivative dye. The influence of the initial dyes concentration, the contact time and the adsorbent mass in the adsorption are studied.

The final concentration of Methyl Orange was analyzed in a UV spectrophotometer. The solid used as adsorbent has been designed in the laboratory and characterized before and after the adsorption process. Hydrotalcite is a promising solid for the capture of the dye studied.

**Keywords:** layered double hydroxides, ionic dyes, adsorption.

## INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento de la economía mundial ha causado desordenes medioambientales con grandes problemas de contaminación. La demanda de agua ha aumentado drásticamente en agricultura, industrias y sectores domésticos [1]. Las emisiones de grandes cantidades de colorantes con compuestos orgánicos, blanqueadores o sales en fuentes de agua, afectan las propiedades físicas y químicas de los acuíferos. Los colorantes pueden causar daños a la salud humana y han sido caracterizados como cancerígenos

[2].

Debido a la baja biodegradabilidad de los colorantes, estos son generalmente removidos de las soluciones acuosas por procesos de adsorción utilizando carbón activado. Estos sólidos son costosos, es por eso varios grupos de investigación se han abocado a estudiar distintos de adsorbentes alternativos que sean más económicos. Los hidróxidos dobles laminares, también llamados hidrotalcitas, son buenos removedores de contaminantes debido a su alta capacidad de intercambio aniónico y su elevada densidad de carga de sus capas [1]. Las hidrotalcitas (HTs) están clasificados como arcillas aniónicas, con la fórmula general de  $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2] (A^m)_{x/m} \cdot nH_2O$ , donde M(II) es un catión divalente, M(III) es un catión trivalente, A es un anión con carga m<sup>-</sup>, y x es la M(III)/(M(III) + M(II)) relación molar [3-4]

El Naranja de metilo es un colorante azoderivado, el nombre del compuesto químico es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno. Los colorantes se clasifican de acuerdo a la estructura, grupo funcional y color como así también por la carga iónica en solución acuosa. La carga iónica influye fuertemente en la eficiencia de la adsorción del colorante. En base a esto el NM puede clasificarse como colorante aniónico del tipo reactivo con estructura no planar [5]. La fórmula molecular de esta sal sódica es  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  y su peso molecular es de 327,34 g/mol.

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de una arcilla aniónica tipo hidrotalcita (HT) diseñada y sintetizada en el laboratorio para remover naranja de metilo de soluciones acuosas. Se estudia la influencia de concentración inicial del NM, el tiempo de contacto y la masa de HT en el proceso de adsorción.

## PARTE EXPERIMENTAL

La hidrotalcita fue preparada con una relación molar 3/1 ( $Mg^{+2}/Al^{+3}$ ) por coprecipitación mediante la adición gota a gota, de una

solución básica ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) a la solución que contiene los nitratos de los metales, manteniendo agitación vigorosa, pH constante (9,5-10), y temperatura constante de 70°C. El precipitado obtenido se mantuvo bajo agitación a 70°C durante 30 minutos, se lo dejó en reposo a temperatura ambiente por 3 h y posteriormente se lavó hasta pH 7 y se secó a 110°C por 12 horas.

Para este trabajo se utilizó NM marca UCB. Las soluciones de colorante fueron preparadas utilizando agua tridestilada obtenida en nuestro laboratorio.

La estructura cristalina de los sólidos se estudió por difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Rigaku D-Max III equipado con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5378 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA).

Los espectros FTIR se realizaron en un equipo Perkin-Elmer Spectrum RX1 con transformada de Fourier. Las muestras son mezcladas con KBr para preparar las pastillas.

Las experiencias de adsorción se realizaron a temperatura ambiente, usando un reactor batch agitado magnéticamente a 350 rpm, con 50 mL de solución coloreada y una masa del sólido adsorbente. 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 hidrotalcita. La concentración del colorante después de la adsorción se midió ópticamente en un espectrofotómetro UV-188 Shimadzu, a la máxima longitud de onda,  $\lambda=464 \text{ nm}$  correspondiente a NM.

Se estudió el efecto de la concentración inicial del naranja de metilo sobre la hidrotalcita. Las concentraciones elegidas son 40, 70 y 100 mg/L, con una masa de adsorbente de 30 mg. Debido a que el tiempo de contacto entre adsorbato-adsorbente influye significativamente en la capacidad de adsorción del sólido adsorbente, los procesos de adsorción son analizados 10, 20, 30, 60, 120 y 180 minutos. Manteniendo la concentración inicial de colorante (70 mg/L) se midió la capacidad de adsorción variando la masa de adsorbente,

utilizando 10, 30 y 60 mg de hidrotalcita. La cantidad adsorbida se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{M}$$

donde  $Q_t$  (mg/g) es la cantidad de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente,  $C_i$  (mg/L) concentración inicial de colorante,  $C_t$  (mg/L) concentración a tiempo  $t$ . Donde  $V$  (L) es el volumen de la solución y  $M$  (g) es la masa de adsorbente.

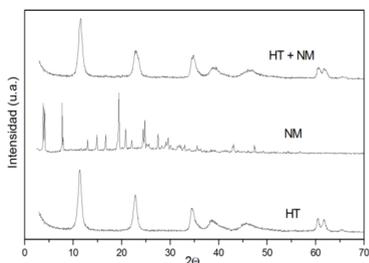
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los perfiles de difracción de rayos X del sólido HT, el colorante NM y el sólido luego del proceso de adsorción se presentan en la Figura 1. El DRX de la HT indica la formación de compuestos tipo hidrotalcita, donde se observan los picos característicos de compuestos tipo hidrotalcita con índices de Miller de 003, 006, 009, 015, 018, 110 y 113 con  $2\theta$  en  $11,6^\circ$ ;  $23,55^\circ$ ;  $35,08^\circ$ ;  $39,5^\circ$ ;  $47,19^\circ$ ;  $61,2^\circ$  y  $62,3^\circ$ . La distancia interlaminar es de  $7.62 \text{ \AA}$  y el espaciado es de  $22.86 \text{ \AA}$ . Estos parámetros corresponden a una brucita cristalizada en el sistema romboédrico con espaciado  $c=3c'$  siendo  $c'$  la distancia interlaminar.

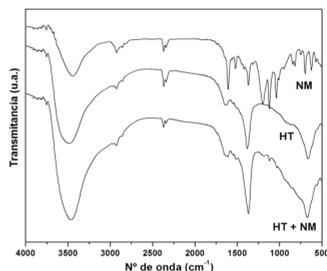
El difractograma de HT con NM adsorbido no presenta ningún desplazamiento en el ángulo  $2\theta$  en el pico máximo de reflexión en comparación con la HT sola, lo cual indicaría que el NM no aumenta el espacio interlaminar del adsorbente. Ramírez Llamas y col. [6] obtuvieron similares resultados, ellos lo atribuyeron a como se orienta el NM entre las capas de la HT.

Para observar los grupos característicos de la HT y el NM, se lleva a cabo la espectroscopia FTIR. En la figura 2 se presentan los resultados. Para el NM se hacen visibles las bandas de adsorción a  $1608$  y  $1420 \text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones de alargamientos de enlaces aromáticos  $C=C$  y  $N=N$ , respectivamente. A  $1120$ ,  $1180$  y  $1360 \text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al enlace  $C-N$  de amidas y aminas; y a  $1031 \text{ cm}^{-1}$  que

corresponde a la vibración del grupo  $\text{SO}_3^-$ . En el caso de la HT la señal a  $1360\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $\nu_3$  del carbonato presente. En el espectro correspondiente al sólido luego del proceso de adsorción, son evidentes señales del NM y la banda a  $1360\text{ cm}^{-1}$  se ve claramente intensificada.



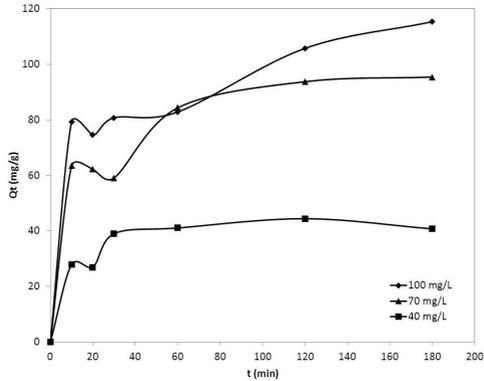
**Figura 1.** DRX de NM y de HT antes y después del proceso de adsorción



**Figura 2.** FTIR de NM y de HT antes y después del proceso de adsorción.

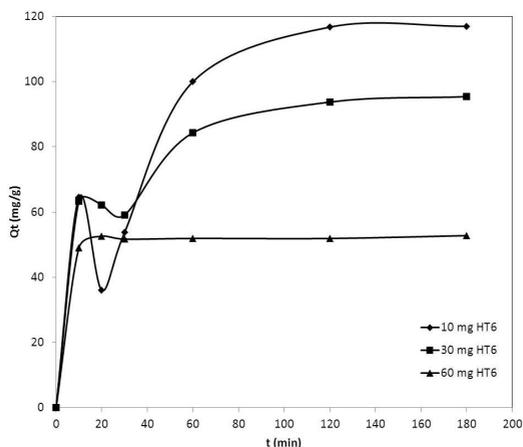
La concentración del colorante es un parámetro importante que caracteriza la transferencia de masa de moléculas aniónicas entre la fase acuosa y la sólida. Los resultados se presentan en la figura 3. La capacidad de adsorción aumenta conforme aumenta la  $C_i$  (40, 70 y  $100\text{ mg/L}$ ) debido a que aumentan los iones que compiten por los sitios disponibles en la superficie de las HT, para una masa fija de adsorbente de  $30\text{ mg}$ .

Al estudiar la influencia del tiempo, de observar la figura 3 se puede apreciar que en los primeros diez minutos iniciales de reacción la cantidad de NM adsorbido aumenta rápidamente. Luego el proceso de adsorción es más lento hasta alcanzar el equilibrio aproximadamente a los 60 minutos para una concentración de NM de  $40\text{mg/L}$ , y para concentraciones mayores ( $70$  y  $100\text{ mg/L}$ ) se alcanza a los 120 minutos.



**Figura 3:** Influencia del tiempo y la  $C_i$  de NM.

Desde la figura 4 se puede ver como la cantidad de HTMgAl utilizada afecta significativamente la remoción de NM de la solución, para una concentración fija de 70 mg/L. El porcentaje de remoción de colorante es 33, 82 y 90 % para 10, 30, y 60 mg de adsorbente utilizados respectivamente. Se puede observar que a mayor cantidad de sólido adsorbente la capacidad de adsorción ( $Q_i$ ) disminuye. Zaghouane-Boudiaf y col. [7] justificaron este comportamiento del siguiente modo, cuando disminuye la cantidad de sólido adsorbente, este logra dispersarse completamente en la solución y de esa manera exponer su superficie adsorbente facilitando que las moléculas de NM puedan acceder, por lo tanto la adsorción en la superficie se satura rápidamente mostrando una elevada capacidad de adsorción. Además a mayor cantidad de adsorbente aumenta la probabilidad de colisión entre las partículas de sólido favoreciendo el aglomerado de las mismas, lo cual causa una disminución en el área superficial total y un incremento de la longitud del camino de difusión.



**Figura 4:** Influencia del tiempo y la masa de adsorbente variable.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que el sólido tipo HT Mg/Al sintetizada por el método de coprecipitación es muy eficiente para la adsorción de un colorante aniónico como es el NM.

El proceso de adsorción se inicia muy rápido en los primeros diez minutos que luego se hace lento hasta alcanzar el equilibrio.

La capacidad de adsorción ( $Q_t$ ) disminuye con el aumento de la concentración inicial ( $C_i$ ) debido a la competencia de iones en la solución coloreada.

El proceso de adsorción es influenciado por la masa de adsorbente. Al usar una masa menor de HT la capacidad de adsorción ( $Q_t$ ) aumenta notablemente ya que su dispersión en la solución mejora.

La cantidad de colorante que se remueve de la solución es función de las condiciones de trabajo. Se encontró que se logran elevados porcentajes de remoción de las soluciones acuosas coloreadas, de hasta el 90%.

## REFERENCIAS

1. R. Extremera, I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga. "Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye". *Chemical Engineering Journal*. 213, 392-400, 2012.
2. K. Abdellaoui, I. Pavlovic, M. Bouhent, A. Benhamou, C. Barriga. "A comparative study of amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides". *Applied Clay Science*. 143, 142-150, 2017.
3. A. Vaccari. "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catalysis Today*. 41, 53-71, 1998.
4. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications". *Catalysis Today*. 11, 173-301, 1991.
5. K. B. Tan, M. Vakili, B. A. Horri, P. E. Poh, A. Z. Abdullah, B. Salamatinia. "Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms". *Separation and Purification Technology*. 150, 229-242, 2015.
6. L. A. Ramires Llamas, A. Jacobo Azuara, & J. M. Martinez Rosales, "Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares". *Acta Universitaria*. 25(2) 25-34, 2015.
7. H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab. "Removal of methyl Orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs)". *Chemical Engineering Journal*. 187, 142-149, 2012.

Diagnóstico geoambiental de escombrera  
La Grande, Distrito Minas, Dpto Andalgala  
/ Catamarca, Argentina

Geo Environmental diagnosis of  
escombrera La Grande, Mining District,  
Dpto Andalgala / Catamarca, Argentina

Olga Teresita Regalado<sup>1</sup>  
Fernando Torres<sup>1</sup>  
Adriana Sofía Tua<sup>1</sup>  
German Rodriguez Brizuela<sup>1</sup>  
Selva Pastora Ahumada<sup>1</sup>  
Nadir Sosa<sup>1</sup>  
José Barrionuevo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Mineras IDIM, Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas, Universidad Nacional de Catamarca. Maximio Victoria N° 55, 4700 Catamarca, Argentina. Tel / Fax: 03834.  
[idim@tecno.unca.edu.ar](mailto:idim@tecno.unca.edu.ar) ; [tregalado@tecno.unca.edu.ar](mailto:tregalado@tecno.unca.edu.ar)



## RESUMEN

Existen antecedentes de laboreos mineros históricos en el Distrito Minas, sierra de Capillitas en el Departamento Andalgalá de la provincia de Catamarca. Los desechos de la extracción minera han sido dispuestos a modo de escombreras con volúmenes variables cercanos a cada socavón o galería, según criterios convencionales a la época. En la actualidad estas escombreras son consideradas “Pasivos Ambientales Mineros” PAM, ya que no cuentan un plan de cierre ambiental.

El objetivo de este trabajo es caracterizar la escombrera La Grande del Distrito Minas Capillitas como unidad geoambiental y estimar su volumen.

La metodología empleada es una de las usuales para abordar la problemática de los PAM, en esta instancia de la investigación se ha avanzado en la primera etapa.

Se muestrearon cantidades representativas del PAM (de La Grande) para la realización de ensayos estáticos de laboratorio a través del parámetro geoambiental denominado Potencial Neto de Generación Acida, mediante el método del Balance Ácido- Base - Sobek modificado.

Alrededor del 73 % de las muestras presentan valores que indican que son potenciales productoras de drenaje ácido, es decir presentan una potencialidad de alterarse geoquímicamente.

**Palabras clave:** pasivo ambiental minero, escombrera, drenaje ácido de minas.

## ABSTRACT

There is a history of historical mining work in the Minas District, Sierra de Capillitas in the Andalgalá Department of the province of Catamarca. The wastes from the mining extraction have been arran-

ged as waste dumps with variable volumes close to each tunnel or gallery, according to conventional criteria at the time. At the present time these waste dumps are considered “Environmental Mining Liabilities” PAM, since they do not have an environmental closure plan.

The objective of this work is to characterize the La Grande waste tip of the Minas Capillitas District as a geo-environmental unit and estimate its volume.

The methodology used is one of the usual to address the problem of the PAM, in this instance of the investigation has advanced in the first stage.

Representative quantities of PAM (from La Grande) were sampled to perform static laboratory tests through the geoenvironmental parameter called Acid Generation Net Potential, by means of the modified acid-base-Sobek Balance method.

About 73% of the samples present values that indicate that they are potential producers of acid drainage, that is, they have a potential to be geochemically altered.

**Keywords:** passive environmental mining, mining waste, acid mine drainage.

## INTRODUCCIÓN

El área de estudio se ubica en el distrito minero de la sierra de Capillitas, en el Departamento Andalgalá de la provincia de Catamarca. El Departamento Andalgalá se encuentra a 250 km al oeste de la Capital de la Provincia de Catamarca en la Republica Argentina (Figura 1).

El yacimiento Capillitas es un depósito vetiforme de tipo epitermal de alta sulfuración, localizado en la ladera sudeste de la Sierra de Capillitas, en el Departamento Andalgalá de la provincia de Catamarca.

La Sierra de Capillitas, en cuya vertiente oriental se encuentra ubicado el depósito homónimo, consisten en un bloque de basamento de rumbo noroeste-suroeste, de unos 15 Km. de largo por 5 Km. de

ancho, perteneciente a las Sierras Pampeanas [1]

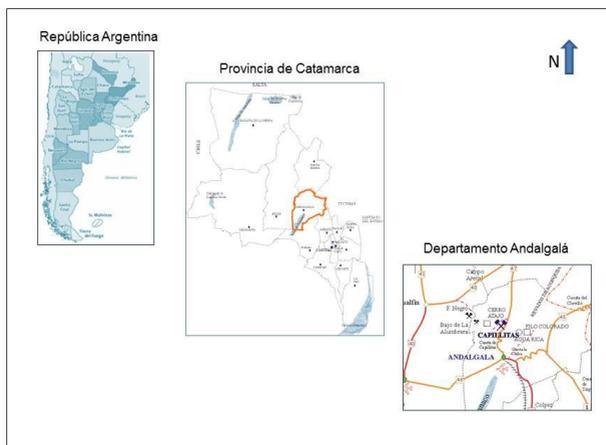


Figura 1: Ubicación del área de estudio

La mineralización está representada por elementos nativos como oro y plata, sulfuros y sulfosales polimetálicos, en ganga de cuarzo y rodocrosita  $\text{CO}_3\text{Mn}$  en explotación. Los estudios mineralógicos efectuados por Márquez- Zavalía indican que el sulfuro más abundante es la piritita [2].

Existen antecedentes de laboreos mineros desde el siglo XVIII en el Distrito Minas en la sierra de Capillitas [3]. En el transcurso de una larga historia minera, los desechos de la operación extractiva han sido dispuestos a modo de escombreras con volúmenes variables cercanos a cada socavón o galería, según criterios convencionales a la época. En la actualidad estas escombreras son consideradas “pasivos ambientales mineros”, PAM.

Por muchos años estas escombreras han estado expuestas a la intemperie. El proceso de oxidación del material de las escombreras tiene el potencial de generar drenaje ácido de mina DAM, proceso geoquímico común en depósitos con abundante piritita -  $\text{S}_2\text{Fe}$  - aún en

condiciones naturales.

Dentro del área de concesión minera se relevaron varias escombreras de distintos tamaños, no obstante, para esta investigación se estudió la escombrera La Grande, cuyo arroyo de régimen temporario desemboca en el río Capillitas. Estos aportes en definitiva terminan incorporándose por circulación subálvea a la cuenca de agua subterránea de Campo del Arenal, sector Sureste. (Figura 2) [4]



Figura 2: Ubicación de la escombrera y drenaje

La problemática ambiental más relevante de las antiguas escombreras es la posible evolución geoquímica del material depositado, siendo una potencial fuente generadora de DAM. Este proceso acidifica las aguas ladera abajo, movilizándolo por lixiviación otros metales que migran disueltos en agua [5].

El objetivo de este trabajo es caracterizar el PAM de la escombrera La Grande del Complejo Minero Capillitas como unidad geoambiental y realizar una cuatificación preliminar del volumen de estos residuos, para poder definir la posibilidad de aprovechamiento.

## METODOLOGIA

Para abordar la problemática de los PAM es necesario llevar ade-

lante cuatro fases de estudio [6]. Se comienza con la caracterización geoquímica del PAM, se evalúa el impacto ambiental, se plantean medidas mitigadoras o correctoras y finalmente se valida en terreno la gestión final propuesta [7].

En esta instancia de la investigación se ha avanzado en la primera etapa.



Figura 2: Sitios de muestreo en escombrera

Se realizó un relevamiento topográfico de la zona y del área de influencia, la escombrera analizada es un acopio de tipo no uniforme descargado sobre la ladera cercana a la boca mina. Por este motivo solamente se pudo realizar una estimación del volumen total del material acopiado mediante un cálculo basado en perfiles coincidentes con el muestreo y teniendo en cuenta las profundidades obtenidas en cada pozo de extracción de muestra. Figura 2.

Se determinaron dos perfiles en el acopio sobre los cuales se tomaron 12 muestras y 3 muestras en cada uno. Se realizaron 15 pozos cavados con profundidades entre 0,50 y 0,65 m, hasta interceptar roca base.

La toma de muestras de escombreras, homogeneización y cuarteo en terreno se realizó hasta obtener el peso mínimo calculado.

Se realizó una descripción macroscópica del material excavado, a su vez se tomaron muestras de mano representativas para futuros trabajos mineralógicos calcográficos.

Se realizó el manejo de las quince muestras en el Laboratorio, para la realización del test ácido base.

Se ha caracterizado el PAM de La Grande a través de un parámetro geoambiental denominado potencial neto de generación ácida, mediante el método del Balance Ácido- Base (Sobek modificado), análisis de tipo estático de predicción de drenaje ácido de minas, que permite el cálculo del Potencial Neto de Neutralización (PNN), a partir del potencial productor de acidez (APP) y la capacidad de neutralización ácida (ANC) mediante la fórmula:  $PNN = ANC/APP$ .

Cuando la fracción ANC/APP es mayor que dos, el material no es generador de acidez, si el resultado es menor que uno es un material generador de ácido. Los resultados entre uno y dos merecen un estudio de detalle [8].

## RESULTADOS

Los resultados del Balance Ácido-Básico en 15 muestras representativas de las escombreras, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Test Acido Base

Muestra	ANC (Kg/Tn)	APP (Kg/Tn)	ANC/APP
ECA 1	9	0,5	18
ECA 2	1	177	0,005
ECA 3	1	180	0,006
ECA 4	1	180	0,006
ECA 5	1	68	0,015
ECA 6	1	146	0,007
ECA 7	9	155	0,058
ECA 8	1	56	0,018
ECA 9	1	111	0,009
ECA 10	1	166	0,006
ECA 11	2	112	0,018
ECA 12	1	186	0,005
ECA 13	44	0,5	88
ECA 14	36	4	9
ECA 15	8	1	8

Si tomamos el índice ANC/APP observamos que las muestras ECA 1, ECA 13, ECA 14 y ECA 15 no generan ácido. En el resto de las muestras se obtuvieron valores menores a uno lo que implica que se trata de un material generador de acidez.

La caracterización geoambiental a través del índice ANC/APP establece una forma para la clasificación de los montículos de descarte de operaciones mineras históricas y crea un camino para interpretar la evolución geoquímica de los desechos.

Alrededor del 73 % de las muestras presentan valores de ANC/APP menores a uno, que significa que son potenciales productoras de drenaje ácido.

Por lo tanto el análisis preliminar efectuado al material depositado en las escombreras de la antigua explotación minera en el complejo minero Capillitas, presenta una potencialidad de alterarse geoquímicamente, lo que implica un riesgo de afectar el ambiente.

El volumen de este acopio resultó de 2640 m<sup>3</sup>.

## CONCLUSIONES

De la caracterización geoambiental a través del índice adoptado se concluye que el mineral acopiado en la antigua escombrera La Grande, es posible generador de DAM.

Por un lado se espera caracterizar en forma completa el PAM La Grande, confirmar si la misma es una fuente de dispersión de metales por DAM y si éstos pueden llegar a afectar la calidad del recurso hídrico en el borde SE de la Cuenca hidrogeológica de Campo Arenal, o si, por el contrario, los procesos de neutralización natural de las aguas, favorecidos por el aporte de componentes cálcicos (provenientes de la disolución de minerales cálcicos presentes en la ganga y en la roca de caja granítica) pueden atenuar el DAM e inmovilizar los metales antes de descarga de los flujos al acuífero de Campo Arenal.

Además, al tratarse de sulfuros polimetálicos se realizarán ensayos en el laboratorio y se podrán identificar metodologías apropiadas de

tratamiento del mineral acopiado en ésta escombrera y en el resto de los acopios de la zona, para aprovechar su valor económico.

## REFERENCIAS

- [1] F.G. Bonorino. “Hoja Geológica 13d Andalgalá”.
- [2] M. F. Marquez-Zavalía. “Recursos Minerales de la República Argentina”. SEGEMAR. 1999.
- [3] F. R. Argerich. “Historia Económica de Catamarca. Desde la era Lítica hasta el presente. 2003.
- [4] J.A.Victoria y otros. “Estudio Hidrogeológico en Campo Arenal, provincia de Catamarca”. Convenio de colaboración técnica reciproca Gobierno de Catamarca – Instituto Nacional del Agua, INA-CRAS. 2010
- [5] R. Rodriguez. “Los Residuos Mineros Metalúrgicos en el medio ambiente”. Instituto Geológico y Minero de España. 2006.
- [6] R. Rodriguez. “Manual para la evaluación de riesgos de instalaciones de residuos de industrias extractiva cerradas o abandonadas”. Instituto Geológico y Minero de España. 2014.
- [7] A. Krugger Montalban. “PAM en Chile”. SERNAGEOMIN / Chile. II Conferencia Internacional sobre Pasivos Ambientales Mineros. 2005
- [8] EPA. “Acid Mine Drainage Prediction”. EPA 530-R-94-036. 1994.

# Uma abordagem estatística da separação magnética de rejeitos de minério de ferro

A statistical approach on the magnetic separation of iron ore tailings

Papini, R. M.<sup>1\*</sup>  
Furtado, V. M.<sup>1</sup>  
Paiva, F. L. P.<sup>1</sup>  
Tameirão, D. R.<sup>1</sup>  
Gomes, A. C. F.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Federal University of Minas Gerais, Antônio Carlos Avenue, 6627, Belo Horizonte-MG. ZIP CODE: 31270901, Brazil.

<sup>2</sup>Federal University of Mato Grosso, Fernando Corrêa Costa, 2367, Cuiabá-MT. ZIP CODE: 78060-900, Brazil.

\*Corresponding author: [risia@demin.ufmg.br](mailto:risia@demin.ufmg.br)



## RESUMO

**T**endo em vista o viés socioambiental, os rejeitos de minério são alvos constantes de pesquisa e aplicações tecnológicas. Foi caracterizado um material disposto em barragem de rejeitos de uma operação de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero, em que a rota de beneficiamento usa separação magnética. O material possui densidade de  $2,98 \text{ g/cm}^3$ , fases minerais de goethita, magnetita, hematita, quartzo, caulinita e gibbsita, com 95% passante em  $150 \mu\text{m}$ , 33% de passante em  $38 \mu\text{m}$  e 8% menor que  $22 \mu\text{m}$ . Os testes de separação magnética foram realizados no separador tipo Jones e a curva de dispersão do material foi ensaiada, tendo seu máximo de dispersão em pH 11,0, porém escolheu-se pH 10,3 para preparo da polpa afim de evitar o consumo excessivo de NaOH. Duas rotas foram ensaiadas com Rougher e Cleaner, onde uma rota teve deslamagem e outra não, para comparar a influência dos finos no desempenho do equipamento. A rota com presença de finos obteve concentrado médio de 61,27% de Fe, 7,05  $\text{SiO}_2$  e Rglobal de 78,34%, enquanto a rota sem finos obteve 60,63% de Fe, 8,72%  $\text{SiO}_2$  e Rglobal de 83,66%. Após os testes, realizou-se uma análise ANOVA e um teste de significância honesto de Tukey. Essas metodologias permitiram testar a relevância estatística de algumas variáveis operacionais.

**Palavras Chave:** rejeito, separação magnética, finos, minério de ferro.

## ABSTRACT

Ore tailings are constant target of research and technological applications. A tailing dam material from an iron ore operation (located at the Quadrilátero Ferrífero) was characterized. The processing route uses magnetic separation. The characteristics of the material and which variables statistically influence the performance of the concentration was studied. The material presents a density of  $2.98 \text{ g/cm}^3$ , phases the minerals of goethite, magnetite, hematite, quartz, kaolinite and gibbsite. It also has 95% of the mass passing through  $150 \mu\text{m}$ , 33%

passing through 38  $\mu\text{m}$  and 8% with less than 22  $\mu\text{m}$ . Magnetic separation tests were performed on the Jones separator and the material dispersion curve was tested, having its maximum dispersion at pH 11.0, but pH 10.3 was chosen for preparation of the pulp to avoid excessive consumption of NaOH. Two routes were tested with Rougher and Cleaner, in one route the mud was removed to compare the influence of the fines on the performance of the equipment. The route with presence of fines obtained an average concentrate of 61.27% Fe, 7.05  $\text{SiO}_2$  and  $R_{\text{global}}$  of 78.34%, while the route without fines obtained 60.63% Fe, 8.72%  $\text{SiO}_2$  and  $R_{\text{global}}$  of 83.66%. After the tests an anova analysis and a Tukey's honest significance test were carried out. These methodologies allowed testing the statistical relevance of some operational variables.

**Keywords:** tailing, magnetic separation, fines, iron ore.

## INTRODUÇÃO

O Grupo Itabira, no Quadrilátero Ferrífero, é composto por um conjunto de formações ferríferas metamórficas como itabiritos, dolomitos ferruginosos e filitos hematíticos, sendo uma das principais regiões produtoras de minério de ferro do mundo. Segundo Rosière *et al.* o metamorfismo e deformação ao longo da evolução geológica do Grupo Itabira modificaram características primárias dos sedimentos e garantiram ao conjunto um aspecto único [1]. Os itabiritos, principal alvo de exploração do cenário atual, são formações que podem apresentar corpos de alto teor (>64% Fe), bandamento bem definido alternando entre sílica (quartzo) e óxidos de ferro, permitindo uma rica caracterização dessas fases. Ferreira *et al.* indique os rejeitos do processamento do minério de ferro itabirítico são o quartzo e os óxidos de ferro não recuperados [2]. Eles são divididos em duas frações: uma com aspecto arenoso, mais grosseira, e outra com granulometria mais fina e aspecto de lama, rica em óxidos e maior quantidade de partículas em suspensão. Reis, discute como a preocupação com a conservação ambiental ao maior aproveitamento de rejeitos de mineração, seja pelo emprego de novas tecnologias de beneficiamento destes “minérios”

de teores mais pobres ou pela utilização em outras aplicações [3]. Sem dúvida alguma, para a validação do aproveitamento destes rejeitos faz-se necessária a caracterização tecnológica dos mesmos (caracterização mineralógica, granulométrica, química e ensaios específicos de determinada aplicação).

Estudos com rejeito da fração vista como fina, por Ferreira *et al.* [2], em rota de separação magnética buscaram compreender como o tamanho e variáveis do processo podem influenciar na resposta do separador magnético tipo Jones. A força magnética, conforme Schneider *et al.* [4], que atua em uma partícula dentro de um campo magnético pode ser escrita como o produto de dois fatores:

$$F = V_m f_m \quad (1)$$

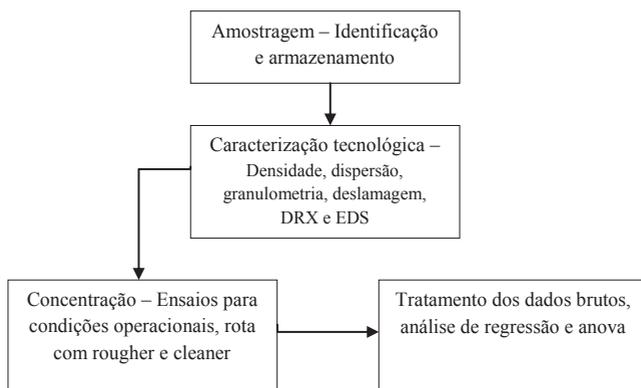
Onde  $V_m$  é o volume magnético da partícula,  $m^3$ , e  $f_m$  é a densidade da força magnética,  $N/m^3$ . Esse volume é determinado pelas características da partícula e a densidade magnética é função da geometria do equipamento e do campo magnético gerado por este. Utilizando o conceito de volume magnético, Schneider *et al.*, observa que este volume de uma partícula composta por mais de um mineral é a soma dos volumes magnéticos dos componentes individuais, logo ela tende a se comportar como o mineral de maior susceptibilidade magnética [4].

Com o aprofundamento dos depósitos ocorre o seu empobrecimento e a maior necessidade de cominuição, aumentando a quantidade de finos no material [5]. Além de tal fato, ressalta que grande parte dos depósitos brasileiros de minérios de ferro contém altas porções de finos por ação do intemperismo, e que ocorre geração de partículas finas durante as operações de lavra e processos de cominuição [5].

Nota-se então a crescente necessidade de estudos para melhorar a compreensão do comportamento dos finos de rejeitos nas rotas de concentração magnética, haja visto que é uma realidade a recuperação de rejeitos estocados hoje como passivo ambiental.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios – UFMG. Foram utilizados 11 kg de rejeito de minério de ferro, seco, proveniente da mina de Pau Branco da Vallourec, localizada em Brumadinho. A amostra foi homogeneizada manualmente e quarteada por meio dos divisores de rifles 90/12, 30/16 e 10/16 até que as alíquotas tivessem massa menor que 1 kg. Um arquivo maior que 5 kg foi guardado. A figura abaixo descreve o fluxograma de ensaios.



A densidade relativa foi determinada por picnometria segundo [6]. Foi utilizada balança com resolução de 0,01 g.

Tabela 1. Resultados do ensaio de picnometria

Ensaio	Densidade relativa				
	$P_p$ (g)	$P_{n+a}$ (g)	$P_{n+m}$ (g)	$P_{n+m+a}$ (g)	$D_{relativa}$
1	32,80	132,60	61,40	151,60	2,98
2	32,80	132,50	63,40	153,00	3,03
3	32,80	132,50	62,80	152,30	2,94

Por fim, adotou-se a densidade média de 2,98, sendo 0,04 g/cm<sup>3</sup> o desvio padrão amostral.

O ensaio de dispersão utilizou o Tubo de Galery de acordo com a metodologia aplicada por [6].

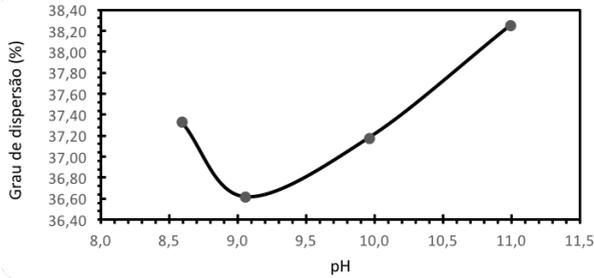


Figura 2. Gráfico de dispersão por Tubo de Galery

O ensaio de granulometria foi realizado por peneiramento a úmido com peneiras da série Tyler, onde é adicionada a peneira de 45  $\mu\text{m}$  para garantia de especificação tipo “Pellet Feed Fines”.

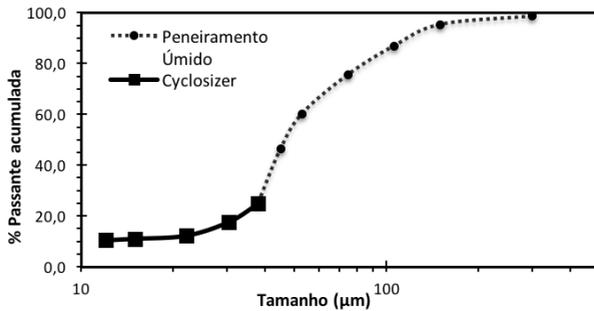


Figura 3. Distribuição granulométrica global da alimentação.

Dos resultados observa-se que 95% do material é passante em 150  $\mu\text{m}$ , 33% de passante em 38  $\mu\text{m}$  e 8% menor que 22  $\mu\text{m}$ . O  $d_{50}$  calculado por interpolação igual a 51  $\mu\text{m}$ . Assim, determinou-se que duas rotas de concentração seriam trabalhadas, uma com deslamagem, conforme rotina de [6], e outra não. O pH de deslamagem foi o mesmo do circuito de concentração fixado em  $10,3 \pm 0,1$  para obtenção do maior grau de dispersão acima do pH in natura. Houve perda de 16,22% da massa, que conforme distribuição granulométrica indica separação de partículas de até 25  $\mu\text{m}$ .

As análises de difratometria de raios-X foram realizadas em difratômetro, Philips (Panalytical), para o material de alimentação, todas as faixas contempladas no peneiramento e faixa única para o cyclosizer com sistema X'Perd-APD, controlador PW 3710/31, executando varredura de  $2\Theta$  de 3-80°. A análise química quantitativa foi realizada via EDS, em equipamento BRUKER S2 RANGER, com método de pastilha prensada para curva de minério de ferro.

A partir dos ensaios exploratórios e da caracterização do material, confirmando liberação com o uso de lupa de aumento de 20x, foram determinados os parâmetros operacionais elencados em tabela.

Tabela 2. Variáveis operacionais determinadas pelos ensaios exploratórios e fixadas para repetição de rota de concentração.

Rota	Variáveis operacionais				
	A.L.R (L)	A.L.C (MPa)	%sólidos (m/m)	Campo (Gauss)	Matriz (mm)
C. Lama	1,0	0,1	50,0	8.500	1,5
S. Lama	1,0	0,1	50,0	10.000	1,5

Na Tabela 2 apresenta-se as condições de operação para o separador tipo Jones, com etapa Rougher e Cleaner, matriz ranhurada, onde A.L.R = água de lavagem do rejeito, com volume fixo, A.L.C = pressão de lavagem do concentrado, com tempo máximo de 10 segundos, C. Lama = rota com presença de finos/lamas e S. Lama = rota com deslamagem, ou seja, sem finos. A diferenciação das rotas tem efeito de comparação da fração mais fina no desempenho do circuito. O pH, a partir da curva de dispersão, teve o melhor valor em  $10,3 \pm 0,1$ , para o menor consumo de NaOH e obtenção de dispersão acima do estado *in natura*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As rotas foram ensaiadas em duplicata. Para realização do estudo estatístico, os resultados dos ensaios em condições similares do trabalho de [6] foram compilados. Realizou-se análise anova para analisar se a diferença entre pelo menos um dos tratamentos apresenta significância estatística em um intervalo de 95%. A tabela a seguir

sumariza as variáveis operacionais usadas em cada tratamento:

Tabela 3. Variáveis operacionais usadas em cada tratamento

Tratamento	S1	S3	S5	S7	S2	S4	S6	S8
% Sólidos	50	50	50	50	30	30	30 i.f	30 i.f
pH	10.5	natural	natural	natural	10.5	natural	natural	natural
Campo (Gauss)	11.000	7.000	11.000	10.000	8.000	10.000	10.000	11.000

O valor de erro tipo I foi  $\alpha=0,05$ , ou seja, p-valores menores que  $\alpha$  indicam que pode-se rejeitar a hipótese nula com um nível de confiança de 95%. O valor encontrado de estatística F foi 6,389 e o p-valor foi 0,00106. Como p-valor  $< \alpha$ , rejeita-se a hipótese nula de equidade entre os resultados de todos os tratamentos. Então é feito teste de Tukey segundo [7].

Tabela 4. P-valor obtido no teste de Tukey de diferença entre duas médias

	S1	S4	S6	S8	S2	S3	S5
S4	0,99665	-	-	-	-	-	-
S6	0,22168	0,06945	-	-	-	-	-
S8	0,36219	0,74424	<b>0,00319</b>	-	-	-	-
S2	0,41303	0,79687	<b>0,00388</b>	1	-	-	-
S3	0,66304	0,95515	<b>0,00902</b>	0,99923	0,99980	-	-
S5	0,24752	0,59141	<b>0,00192</b>	0,99999	0,99994	0,99089	-
S7	0,22667	0,55769	<b>0,00173</b>	0,99997	0,99984	0,98647	1

Os p-valores menores que  $\alpha$  foram destacados em negrito. Destaca-se que, para uma porcentagem de sólido de 30% i.f. com pH natural, o aumento do campo magnético alterou significativamente a média obtida nos ensaios. Nas polpas com 50% de sólidos, a variação de pH, em um campo de 11.000 Gauss, não apresentou mudança significativa no valor obtido nos ensaios. Além disso, observa-se que nesta porcentagem de sólidos e pH natural, a alteração do campo magnético não alterou significativamente o resultado obtido.

A mudança na porcentagem de sólidos, em um campo de 10.000 Gauss e pH natural, não foi estatisticamente significativa. Por fim, a diferença entre os tratamentos S6 e S4 apresentou p-valor baixo

(p-valor = 0.0694). Mesmo não podendo rejeitar a hipótese nula, a inclusão de finos utilizando as variáveis operacionais dos tratamentos S6 e S4 alterou fortemente o resultado do ensaio.

Na Tabela 5 são usadas as abreviações e suas correspondências A. – alimentação, C. - concentrado, R. - rejeito, Rec. Fe – recuperação metalúrgica de ferro, Rec. Y – recuperação mássica, e nota-se que a recuperação do circuito S. Lama é maior, mas este obtém um concentrado final com menor teor de Fe e maior teor de SiO<sub>2</sub>.

*Tabela 5. Média da duplicata do balanço metalúrgico das rotas de concentração executadas.*

Rota C. Lama						Rota S. Lama				
Etapa	Fe (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Mn (%)	P (%)	Fe (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Mn (%)	P (%)
A. Rougher	35,19	40,26	0,97	0,28	0,04	34,75	41,99	0,84	0,28	0,04
C. Rougher	58,13	10,01	0,80	0,36	0,06	56,92	12,02	0,89	0,36	0,07
R. Rougher	12,88	69,66	1,14	0,21	0,03	9,49	76,14	0,78	0,18	0,01
A. Cleaner	58,13	10,01	0,80	0,36	0,06	56,92	12,02	0,89	0,36	0,07
C. Cleaner	61,27	7,05	0,69	0,36	0,06	60,63	8,72	0,79	0,36	0,07
R. Cleaner	24,55	40,55	2,06	0,38	0,07	23,78	41,81	1,80	0,38	0,07
R. Global	13,79	67,57	1,20	0,22	0,03	10,91	72,66	0,89	0,20	0,02
	<b>Rougher</b>	<b>Cleaner</b>	<b>Global</b>			<b>Rougher</b>	<b>Cleaner</b>	<b>Global</b>		
Rec. Fe (%)	81,21	96,29	78,34			87,24	95,80	83,66		
Rec. Y (%)	49,18	91,35	44,90			53,26	89,95	47,91		

## CONCLUSÃO

As rotas C. Lama e S. Lama tiveram campos com intensidades diferentes, dado que a menor presença de finos na rota S. Lama aumenta o volume médio das partículas, e a partir da equação 1, a força magnética seria maior. Em contrapartida, a análise granuloquímica mostrou maior concentração de SiO<sub>2</sub> em frações mais grosseiras, logo, a susceptibilidade magnética média diminui, sendo assim necessário maior densidade magnética para manutenção da mesma força. Assim como colocado, para os tratamentos S6 e S4 da Tabela 4, a presença de finos altera os resultados fortemente, apesar do p-valor ser ligeiramente maior do que  $\alpha=0,05$ . Percebe-se pela tabela 5 que o circuito S. Lama obtém maior recuperação em sacrifício da perda de teor, uma vez que a fração fina é rica no elemento de interesse.

## REFERENCIAS

1. C. A. Rosière, F. Chemale Jr. “Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do quadrilátero ferrífero – uma visão geral e discussão”. *Geonomos* 8,2; 27-43. Belo Horizonte, 2.000.
2. K. C. Ferreira, M. A. M. Aguiar, M. F. M. Oliveira, A. Q. N. Silva e A. E. C. Peres. “Estudos do aproveitamento de rejeitos de um minério de ferro itabirítico da região de Morro do Pilar”. *HOLOS*, a. 32, vol. 2, 77-83. IFRN, 2016.
3. E. L. Reis. “Caracterização de resíduos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês silico-carbonatado da RDM – Unidade Morro da Mina”. DEMIN-UFOP, Ouro Preto, 2005.
4. C. L. Schneider, M. Calixto. “Desenvolvimento de um modelo para separadores magnéticos tipo Jones”. VII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto, 2.006.
5. M. A. Gomes. “Caracterização tecnológica no aproveitamento do rejeito de minério de ferro”. DEMIN-UFOP, Ouro Preto, 2.009.
6. A. C. F. Gomes. “Estudo de aproveitamento de rejeito de mineração”. PPGEM-UFMG, Belo Horizonte, 2.017.
7. J. W. Tukey, (1.949). “Comparing individual means in the analysis of variance”. *Biometrics*, 99-114.

A review of recovery of iron ores ultrafines  
disposed in brazilian's tailing dams

Revisión de la recuperación de ultrafinos  
de hierro presentes en balsas de lodo  
brasileñas

Rísia M. Papini<sup>1\*</sup>

André Luiz A. Santos<sup>1</sup>

Rafael M. Moreira<sup>2</sup>

Ana Cláudia F. Gomes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Minas Gerais – Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte – Brasil. \* Contacto: risia@demin.ufmg.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Mato Grosso - Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367 – Boa Esperança, 78060-900, Cuiabá - Brasil



## RESUMO

Um dos grandes desafios atuais da engenharia de minas é o processamento e a otimização dos recursos naturais não renováveis. A necessidade de redução de resíduos enviados a barragens de rejeitos, associada à crescente dificuldade de obtenção de licenças ambientais e locais adequados para a sua disposição, são fatores que indicam o reprocessamento de finos como alternativa para a recuperação dos rejeitos de minério de ferro contido por essas estruturas. A fim de investigar tal cenário, estimou-se a quantidade de barragens de rejeito por estado brasileiro e por minério beneficiado. Sendo o ferro a principal commodity mineral brasileira, e Minas Gerais o estado onde essa indústria é mais expressiva, foi feita uma revisão bibliográfica de trabalhos que tratam da recuperação de rejeito de ferro em MG na última década. Os estudos mostram que a caracterização tecnológica é etapa fundamental para o reuso destes resíduos e os autores estudados atingiram resultados satisfatórios no reprocessamento de barragens de rejeitos alcançando o produto comercial pellet feed fines e insumos para a construção civil. Entretanto poucas são as empresas mineradoras que investem na reciclagem dos seus resíduos. Por fim, recomenda-se que toda mineradora caracterize o seu rejeito para um reuso próximo. Esta prática além de trazer vantagens econômicas, reduz a contenção de rejeitos nas barragens existentes e os riscos associados ao seu rompimento.

**Palavras Chave:** Barragem de rejeito, barragem de ferro, reciclagem de minerais.

## ABSTRACT

The greatest and noblest challenge of mining engineering for the present and the future of the treatment of iron ore could be considered as the pursuit of optimizing the use of the mineral resources. The need

for obtaining adequate places for tailings disposal, reducing waste volumes sent to the tailings dams associated with the growing difficulty in obtaining environmental licenses, are some of the factors that make the processing of slimes a real alternative for increasing the iron and mass recoveries. In order to investigate said scenario, it was estimated the amount of tailing dams in Brazil. Once iron is the main Brazilian mineral commodity, and Minas Gerais is the state where this industry is most expressive, a review of works dealing with the recovery of iron waste in MG in the last decade was made. The studies show that the technological characterization is a fundamental step for the reuse of these residues and the studied authors reached satisfactory results in the reprocessing of tailing dams reaching the commercial product pellet feed fines and inputs for the civil construction. However, few mining companies invest in recycling their waste. Finally, it is recommended that every mining company characterizes their tailings for near reuse. This practice, in addition to bringing economic advantages, reduces the volume of tailings dams.

**Palavras Chave:** Tailing dams, Iron tailing dams, Recovery of tailing material

## INTRODUÇÃO

Sobre o uso dos recursos minerais, a melhor maneira de se preservar um recurso não renovável é o seu consumo racional. No entanto, o tamanho da população e os padrões atuais de vida tornam a redução desse consumo mineral algo quase utópico.

A mineração tem grande impacto na economia brasileira, e com a elevada produção mineral, também são geradas quantidades expressivas de rejeitos anualmente. Gomes (2017) [1] fez um levantamento que mostrou que apenas no ano de 2014 mais de 110 milhões de toneladas de rejeito de minério de ferro foram estocadas em barragens de rejeito em Minas gerais.

Este artigo considera o reprocessamento de finos através da sua reutilização como uma forma de avaliar esses materiais, que estão sendo classificados como rejeitos. Este aproveitamento se faz possível através da caracterização tecnológica dos mesmos; que por sua vez é uma etapa fundamental para o máximo aproveitamento de um recurso mineral. É um ramo especializado aplicado ao beneficiamento de minérios que estuda aspectos específicos da mineralogia de amostras e as informações obtidas são utilizadas para o desenvolvimento e otimização dos processos.

Com o passar dos anos as barragens tem ganhado destaque no cenário brasileiro, com a criação de leis, portarias e resoluções que visam à regulação e fiscalização destas construções. Dentre elas destaca-se a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB) [2] que estabelece que o empreendedor é o responsável legal pela segurança da barragem, que deve garantir as inspeções previstas por lei, as revisões periódicas, e a organização da documentação referente a mesma.

As barragens cadastradas na PNSB são classificadas de acordo com dois parâmetros em níveis alto, médio ou baixo como ilustra a tabela I. O parâmetro risco associado envolve características técnicas e aspectos que influenciam a probabilidade de acidente, como estado de conservação e plano de segurança de barragens. Já o dano potencial associado diz respeito aos impactos ambientais, econômicos e sociais que a ruptura, vazamento ou infiltração no solo da estrutura podem vir a acarretar independente da sua probabilidade de ocorrência. Para que uma barragem seja cadastrada na PNSB ela precisa se enquadrar nos critérios altura (>15m), volume (>3milhões m<sup>3</sup>), resíduo (perigoso) e dano potencial associado (médio ou alto).

Tabela I: Classificação de Categoria de Risco e Dano Potencial Associado  
(Adaptado de ANM, 2016) [2].

<b>Risco Associado</b>	<b>Dano Potencial Associado</b>		
	<b>Alto</b>	<b>Médio</b>	<b>Baixo</b>
<b>Alto</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Médio</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Baixo</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>

Duarte (2008) [3] observa que, assim como no Brasil, a maioria dos países possui legislação vigente para disposição de resíduos minerais e barragens de rejeitos. Contudo, não são raros os acidentes envolvendo tais estruturas, e juntamente com eles, os prejuízos econômicos, sociais e ambientais. Apesar da lei e da tecnologia disponíveis, algumas barragens são construídas com critérios falhos de projeto, operação ou manutenção. Apesar de legislação específica, são poucos os países que têm o real controle do número e condição das barragens de contenção de rejeitos em seus territórios. Uma das primeiras ações para minimizar o risco de acidentes seria uma eficaz gestão dessas estruturas, um inventário completo que especifica as dimensões dos projetos (altura, volume, comprimento da crista, massa depositada, entre outros), suas características de operação e monitoramento. Com os dados devidamente coletados e organizados, deve-se classificar a barragem segundo seu parâmetro de risco, definindo assim o seu nível e o tipo de inspeção que deverá ser realizada.

Lozano (2006) [4] enfatiza que o custeamento de acidentes, que envolve, dentre outros fatores, danos a propriedades, estudos e relatórios, indenizações e taxas legais, tempo da equipe e perda de remuneração, é notoriamente mais elevado que o de prevenção, que engloba estudos preliminares, engenharia de projeto, supervisão de construção, operação e serviços de manutenção. O autor acredita que a definição de um risco aceitável para cada local não é tarefa fácil, envolve o trabalho de uma série de profissionais. Quanto maior o ní-

vel de segurança aferido, maior será o capital injetado para estudos de prevenção e controle de riscos. Garantir que a legislação vigente seja efetivamente aplicada é de extrema importância para minimizar o risco de rompimentos de barragens de rejeitos.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

Foram construídos gráficos que estimam a quantidade de barragens de rejeitos no território brasileiro por estados e minério beneficiado. A fim de demonstrar a viabilidade do aproveitamento de rejeito de mineração, foram listados exemplos de práticas bem-sucedidas em mineradoras localizadas no estado de Minas Gerais por ser este o estado com a atividade mineradora mais expressiva.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A figura 1 a seguir foi construída graças a dados liberados pela ANM em 2016 [2]. Nela é possível observar que o Brasil dispõe de mais de 720 barragens de rejeitos, das quais cerca de 53% estão inseridas no PNSB. Minas Gerais (MG), São Paulo (SP), Pará (PA), Mato Grosso (MT), Bahia (BA) e Rondônia (RO) são, nessa ordem, os que mais possuem estas estruturas.

Em MG, das 343 barragens listadas, 62% estão classificadas no PNSB. Minas é o estado brasileiro com valores mais expressivos de mineração. O segundo colocado, SP conta com 110 barragens de rejeito, das quais 21% estão no PNSB. Já o Pará, apesar de listar apenas 85 estruturas, tem 78% delas classificadas no Plano Nacional de Segurança de Barragem, o que indica o alto volume das barragens nesse estado. MT, BA, e RO, possuem, 51,70 e 35% das suas barragens no PNB respectivamente.

A imagem também traz as barragens de rejeito por estado brasileiro e por bem mineral; os gráficos a esquerda contam com todas as barragens listadas na ANM, e os gráficos a direita, todas as que foram classificadas na PNSB.

Sobre Minas Gerais, o estado contém quase 150 barragens de minério de ferro inseridas no PNSB. MG também dispõe de barragens de agregados para construção civil (areia e argila), minério de ouro, fosfato e calcário.

Os agregados para construção civil (argila e areia) são os responsáveis pelo maior número de barragens de rejeito em SP. As do PA também são majoritariamente de argila, seguidas por caulim, bauxita, ouro, cobre ferro e manganês. Já em MT as principais barragens são de ouro, seguidas por material para a construção civil, cobre e zinco.

O minério de ferro é a principal commodity mineral brasileira e Minas Gerais é o estado com expressiva produção desse bem mineral. Assim, afim de investigar o reprocessamento de rejeito de minério de ferro estocado em barragens, a tabela II sintetiza casos de reaproveitamento de rejeito de minério de ferro em MG na última década. Nela é possível observar que todos os autores observaram a possibilidade de se reaproveitar o minério estocado em barragem de rejeito a partir da caracterização tecnológica dos mesmos.

## CONCLUSÃO

Este artigo abordou a redução do impacto ambiental através da recuperação de finos de minério de ferro devido à crescente frequência do tema em trabalhos científicos e acadêmicos, e sua relevância quanto à demanda de matéria-prima, a quantidade de resíduos gerados e as preocupações ambientais.

A figura 1 ilustrou a quantidade de barragens no território brasileiro que estão cadastradas na Agência Nacional de Mineração. Todo o material estocado nessas estruturas é considerado como rejeito. A tabela II mostrou que estudos recentes em Minas Gerais demonstraram a viabilidade de reprocessamento de rejeito de ferro através da caracterização tecnológica dos mesmos. Apenas no estado de Minas Gerais existem mais de 150 barragens de finos de ferro que poderiam ser consideradas “novas jazidas” se este material fosse caracterizado

e o seu reprocessamento viável; sem contar aquelas que por ventura, não foram cadastradas na ANM.

Por fim, devido as particularidades de cada minério, recomenda-se que toda empresa mineradora invista em meios de reaproveitamento dos seus rejeitos, devido, principalmente, a redução do volume das suas barragens.

## REFERÊNCIAS

1. GOMES, A. C.F, (2017). Estudo de Aproveitamento de Rejeito da Mineração. Belo Horizonte. Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. 98p. (Dissertação de mestrado).
  2. ANM- Agência Nacional de Mineração. Classificação das barragens de mineração, 2016. Disponível em: < [http://www.anm.gov.br/assuntos/barragens/arquivos-barragens/CADASTRO%20NACIONAL%20DE%20BARRAGENS\\_2016%20\\_FINAL%2006-01-2017.pdf](http://www.anm.gov.br/assuntos/barragens/arquivos-barragens/CADASTRO%20NACIONAL%20DE%20BARRAGENS_2016%20_FINAL%2006-01-2017.pdf)> . Acesso em abril de 2018.
  3. DUARTE, A. P, (2008). Classificação das Barragens de Contenção de Rejeitos de Mineração e de Rejeitos de Mineração e de Resíduos Industriais no Estado de Minas Gerais em Relação ao Potencial de Risco. Belo Horizonte. Curso de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.114p. (Dissertação de Mestrado).
  4. LOZANO, F. A. E, (2006). Seleção de Locais para Barragens de Rejeitos Usando O Método De Análise Hierárquica. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006. 142 p. (Dissertação de mestrado).
- FEAM -Fundação Estadual do Meio Ambiente, (2013). Reaproveitamento de Rejeitos na Mineração – Projeto Areia Industrial. Disponível em: <[http://www.feam.producao\\_sustentavelEstudo\\_de\\_caso/minerita.pdf](http://www.feam.producao_sustentavelEstudo_de_caso/minerita.pdf)>. Acesso em abril de 2018.

COSTA, A.V; GUMIERI, A.G.; BRANDÃO, P. R. G, (2014). Piso intertravado produzido com rejeito sinter feed. IBRA-CON: Revista IBRACON de Estruturas e Materiais. Volume 7, Number 2, 228-259 p.

ANDRADE, L.C R, (2014). Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, IN natura e segregados para aplicação como material de construção civil. Viçosa. Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Viçosa. 112p. (Tese de doutorado).

DAUCE, P. D, (2017). Caracterização tecnológica de rejeito de jigagem de minério de ferro. Ouro Preto. Pós-graduação em Engenharia Mineral. 152p. (Dissertação de mestrado).

ROCHA, G. M, (2017). Avaliação de depressores na flotação de rejeito de minério de ferro. Ouro Preto. Programa de pós-graduação em Engenharia Mineral. Universidade Federal de Ouro Preto. 98p. (Dissertação de mestrado).

COELHO, João Paulo Sousa, (2017). Estudo para recuperação do rejeito das espirais concentradoras. Ouro Preto. Pós-graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto. 101p. (Dissertação de mestrado).

TAVARES, L. D.C, (2018). Caracterização de Rejeito da Barragem da Mina de Ferro de Gongo Soco, MG, com Foco na Definição de Rota de Processo para Recuperação de Barragens. Belo Horizonte. Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG. 106p. (Dissertação de mestrado).

Tabela 2: Exemplos de reprocessamento de rejeito de ferro estocado em barragem em MG.

Exemplos de Estudos recentes de aproveitamento de rejeito de mineração em Minas Gerais				
Fonte	Empresa/Mina em MG	Origem Lama	Etapas	Resultados
FEAM (2013)	Minerita	Planta de beneficiamento	Caracterização tecnológica, Concentração de silicatos, Testes de resistência mecânica e absorção de água	Produção de areia industrial comercializável
Costa, Gumeri e Brandão (2014)	Empresa não identificada	Planta de beneficiamento não identificada	Caracterização tecnológica, separação magnética, ensaios de resistência à compressão, absorção e desgaste por abrasão	para a industria civil O rejeito sinter feed após concentração foi considerado satisfatório na produção de concreto para fabricação de pré-moldados.
Andrade (2014)	4 barragens de rejeito do Quadrilátero Ferrífero	Material já disposto em barragens	Caracterização tecnológica	As quatro barragens apresentaram teores altos que justificam estudos de concentração para Fe, SiO <sub>2</sub>
Dauce (2017)	Complexo Serra Azul	Rejeito da Jigagem	Caracterização Tecnológica e posterior separação magnética	Concentrado com teores de 53,00% Fe e 19,00% SiO <sub>2</sub>
Rocha (2017)	Usiminas/Barragem Central	Material já disposto em barragem	Caracterização Tecnológica e estudo de diferentes depressores para a flotação catiônica reversa de ferro.	O concentrado alcançou valores de Fe superiores a 70,00%
Costa (2017)	Mina não identificada	Rejeito da espiral concentradora	A caracterização tecnológica indicou a separação magnética como o método de concentração mais indicado	Os teores encontrados indicam que o concentrado pode encontrar produto rentável
Gomes (2017)	Vallourec/ Pau Branco	Rejeito estocado em barragem	A caracterização tecnológica indicou a separação magnética como o método de concentração mais indicado	Os teores encontrados indicam que o concentrado pode alcançar as especificações pellet feed fines de mercado
Tavares (2018)	Vale/ Gongo Soco	Rejeito estocado em barragem	A caracterização tecnológica indicou a presença de minerais de ferro e liberação favorável para o beneficiamento	Os teores encontrados indicam que o concentrado pode alcançar as especificações de mercado

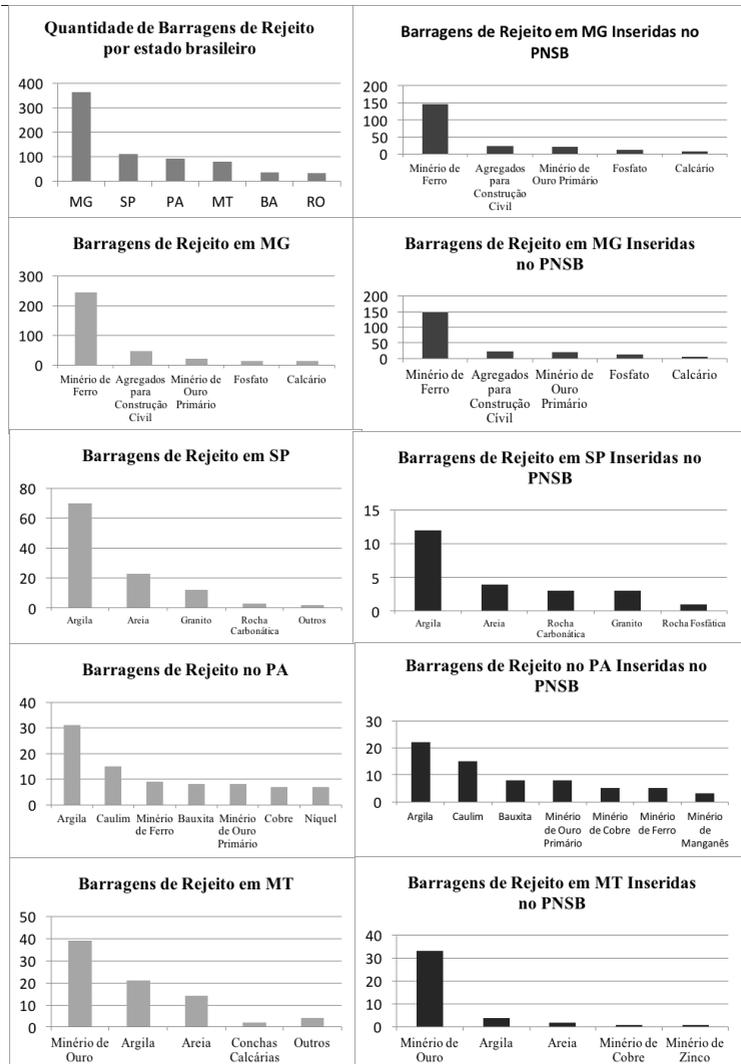


Figura 1: Barragens de rejeito por estado e bem mineral no território brasileiro

Remoción selectiva de colorantes por una arcilla tratada

Selective removal of dyes by a treated clay

Libardo Rojas Salazar<sup>1</sup>  
Mercedes Beatriz Quiroga<sup>1</sup>  
Maria Lucia Ruiz<sup>2</sup>  
Maria Cecilia Avila<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>INTEQUI-UNSL. Ruta 55.Ext. Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54 02657 531000. Int. 7033.

<sup>2</sup>INTEQUI-CONICET-UNSL. Ruta 55. Ext. Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54 02657 531000. Int. 7033  
mcavila@unsl.edu.ar



## RESUMEN

Los recursos de la tierra han disminuido seriamente o han sido dañados a un grado alarmante. Los colorantes textiles son algunos de los compuestos responsables de este efecto. Estos compuestos orgánicos no son digeridos por la flora microbiana que se desarrolla en los sistemas convencionales de tratamiento biológico pero son parcialmente removidos durante la sedimentación y filtración y son separados o integrados a otros subproductos, pero parte de ellos aún se pueden detectar en el agua residual.

La adsorción se presenta como una opción para eliminar compuestos refractarios presentes en efluentes acuosos. Es un proceso fisicoquímico rápido y versátil, que puede adaptarse fácilmente a diversos tipos de contaminantes en un amplio rango de condiciones de contorno.

Los minerales arcillosos son una alternativa interesante 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 objetivo de este trabajo es comparar la actividad de una arcilla para remover azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM). Se estudia la influencia de concentración inicial de los colorantes, el tiempo de contacto y la masa de adsorbente en la adsorción de ambos colorantes.

La concentración final de AM y NM fue analizada en un espectrofotómetro UV. El sólido adsorbente fue sometido a FTIR y a XRD para su análisis, antes y después de la adsorción. La arcilla tratada demuestra ser un buen adsorbente selectivo para la adsorción de colorantes.

**Palabras Clave:** Arcillas tratadas, colorantes iónicos, adsorción, espectrometría UV.

## ABSTRACT

The resources of the earth have seriously diminished or been damaged to an alarming degree. Textile dyes are some of the compounds responsible for this effect. These organic compounds are not digested by the microbial flora that develops in conventional biological

treatment systems but are partially removed during sedimentation and filtration and are separated or integrated to other byproducts but some of them can still be detected in the wastewater.

Adsorption is presented as an option to eliminate refractory compounds present in aqueous effluents. It is a fast and versatile physico-chemical process, which can easily adapt to various types of contaminants in a wide range of boundary conditions.

Clay minerals are an interesting alternative to remove dyes from colored aqueous solutions from industry effluents because they are cheap, easy to extract and handle, and are non-toxic.

The objective of this work is to compare the activity of a clay to remove methylene blue (AM) and methyl orange (NM). The influence of the initial concentration of the dyes, the contact time and the adsorbent mass in the adsorption of both dyes is studied.

The final concentration of AM and NM was analyzed in a UV spectrophotometer. The solid adsorbent was subjected to FTIR and XRD for analysis, before and after adsorption. The treated clay proves to be a good selective adsorbent for the adsorption of dyes.

**Keywords:** Treated clays, ionic dyes, adsorption, UV spectrometry

## INTRODUCCIÓN

La problemática relacionada con el agua es de gran importancia ya que, el agua es un componente crítico para el apropiado funcionamiento de los ecosistemas en la tierra [1].

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora, o bien, a un sustrato por medio de una absorción selectiva de la luz [2]. Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales; el cromóforo, que es el grupo responsable de la absorción de la luz y los auxocromos, que varían la intensidad al color. El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como C=C, N=N (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales  $n$  y/o  $\pi$  que dan origen al color que observamos.

Los tratamientos de aguas coloreadas se pueden clasificar de diversas formas según el criterio de cada autor. En este caso se toma la clasificación realizada por V.K. Gupta et al. [3] que divide las metodologías generales adoptadas para el tratamiento de aguas coloreadas

en cuatro categorías; físicas, química, biológica y electromagnética.

La adsorción es un proceso ampliamente utilizado en la remoción de colorantes. El término adsorción se refiere a un proceso de transferencia de masa en donde un material es concentrado en la superficie de un sólido desde la fase líquida o gaseosa subyacente.

La adsorción surge como el resultado de la presencia de fuerzas moleculares insaturadas y desbalanceadas en la superficie de cada sólido. Cuando la superficie del sólido está en contacto con el soluto, aparecen fuerzas de interacción entre la superficie y el soluto, la superficie del sólido tiende a balancear estas fuerzas residuales mediante la atracción en su superficie de moléculas de soluto. Esto resulta en un aumento de la concentración de soluto en la cercanía de la superficie del sólido. Hay dos tipos de fuerzas involucradas en el proceso de adsorción; fuerzas de tipo físico (momento dipolar, fuerzas de polarización, fuerzas dispersivas o fuerzas repulsivas de rango corto), y fuerzas de tipo químico (involucran reacciones químicas que conllevan a la formación de compuestos) [4].

Las ventajas y limitaciones en el proceso de adsorción están ampliamente definidas por la naturaleza fisicoquímica y el costo del adsorbente. Las arcillas son sólidos que se conocen por su bajo costo, disponible en todo el mundo en rocas como estructura cristalina [5]. Se pueden clasificar en cinco grandes grupos: caolinita, montmorillonita, esmectita, vermiculita, ilita y clorita (no siempre son consideradas como arcillas) [6].

Las arcillas pueden ser modificadas para mejorar sus capacidades de adsorción sometiéndolas a diversos tratamientos como; reemplazar cationes presentes en la arcilla, tratamientos térmicos, o tratamientos ácidos. El desempeño de la adsorción en las arcillas y en sus formas modificadas depende fuertemente de la clase de colorante [7].

En este trabajo se estudiará el efecto de la concentración inicial de azul de metileno y naranja de metilo en el proceso de adsorción con distintas masas de una arcilla tratada con ácido sulfúrico.

## PARTE EXPERIMENTAL

El sólido utilizado como adsorbente es 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 de adsorción se realizaron a temperatura ambiente, usando un reactor batch agitado magnéticamente a 350 rpm, con 50 mL de solución coloreada y una masa del sólido adsorbente. 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 ( $C_i$ ) se midió ópticamente en un espectrofotómetro UV-188 Shimadzu, a la máxima longitud de onda,  $\lambda_{\max} = 664$  nm para AM y 464 nm para NM.

La influencia del tiempo de adsorción se estudió variando el tiempo de agitación entre 10 y 180 minutos. Las concentraciones de AM y NM utilizadas son 70, 100 y 200 mg/L. La capacidad de adsorción de la arcilla se midió usando 5 mg, 10 mg, 20 mg y 60 mg de adsorbente con una concentración inicial,  $C_i$  de AM de 20 mg/L. El pH del sistema es 4,6.

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 en un equipo Perkin-Elmer Spectrum RX1 con transformada de Fourier. Se prepararon pastillas autosoportadas (12 mg/cm<sup>2</sup>) a partir del material en polvo finamente molido.

El método BET para la determinación del área superficial, se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Instrument Corp. Gemini V2.00.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de los sólidos adsorbentes es de gran importancia debido a la valiosa información que se obtiene, la cual permite tener un mayor entendimiento del comportamiento del proceso.

El análisis de las isotermas de sorción de nitrógeno se usa para caracterizar los materiales porosos, permitiendo la determinación del área específica, la distribución de los poros y el volumen de poro. De los parámetros obtenidos para la arcilla natural y para la arcilla tratada representados en la Tabla 1, se verificó la efectividad del tratamiento ácido aplicado a la arcilla natural. El área superficial de la arcilla tratada aumentó significativamente de 29,33 a 76,18 m<sup>2</sup>/g, lo que significa un aumento del 60%. Este incremento del área es el resultado de la

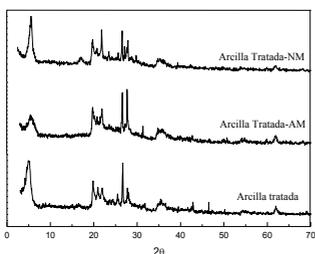
remoción de agua adsorbida, así como también de otras impurezas que pueden estar adicionadas a la superficie de la arcilla natural. La acidificación podría remover impurezas, reemplazando cationes intercambiables por iones hidrógeno [8] El valor de  $C_{\text{BET}}$  se relaciona con la entalpia de adsorción de la monocapa [9]. Un valor elevado de  $C_{\text{BET}}$  indica una fuerte interacción adsorbente-adsorbato. Se observa que este valor es mucho mayor para la arcilla tratada que para la arcilla natural, esto probablemente se debe a los cambios químicos originados durante el tratamiento ácido.

Tabla 1. Parámetros de la estructura porosa

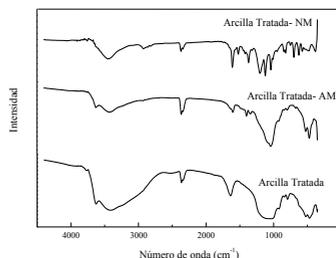
Muestra	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_p$ BJH (4V/A) (nm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$C_{\text{BET}}$
Arcilla natural	29,3363	6,82	0,0960485	-136,532929
Arcilla tratada	76,1815	10,58	0,1416765	899,545690

En la Figura 1 se presentan los resultados de difracción de Rayos X (DRX), en ambos casos se aprecia que la incorporación de los colorantes orgánicos dentro de los espacios inter-laminares provoca una reducción en la definición e intensidad de las reflexiones. Lo anterior es la consecuencia de que al adicionar el colorante a la estructura de la arcilla la estructura cristalina del sólido se ve degradada, es decir, esta se vuelve levemente amorfa [10].

Para la identificación de los grupos funcionales en las arcillas modificadas es usual el uso de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) (Figura 2). Las bandas a 3646 cm<sup>-1</sup> (H-O-H estiramiento), 3626 cm<sup>-1</sup> (Al-Mg-OH estiramiento), 1031 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si estiramiento), 463 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si flexión), típicas de la especie mineralógica montmorillonita se hacen presentes en este espectro [11]. Para el caso de los colorantes AM y NM se observa la banda de 1180-1360 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la frecuencia de grupo C-N de las aminas, dicha señal se intensifica en el espectro de la arcilla tratada luego de la adsorción para ambos colorante. Este comportamiento se repite para la banda ubicada entre 690 y 900 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace C-H de los anillos aromáticos del AM.



**Figura 1.** DRX Arcilla Tratada antes y después de la adsorción



**Figura 2.** FTIR Arcilla tratada antes y después de la adsorción

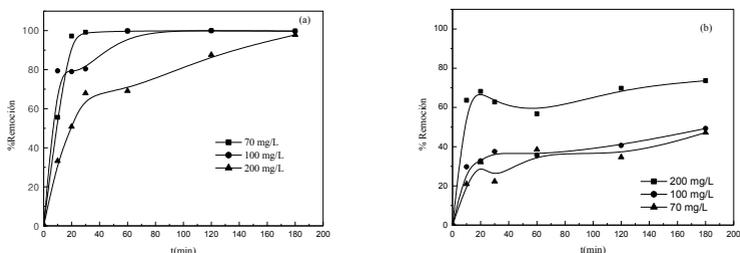
El porcentaje de remoción tanto para el colorante AM como NM se presenta en la figura 5 (a) y (b) respectivamente. Para realizar este cálculo se utilizó la ecuación (1):

$$\%R = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde  $C_i$  (concentración inicial de colorante) y  $C_t$  se expresan en mg/L. El % de Remoción aumenta con la disminución de la  $C_t$  de AM. Existe una tendencia general que cuando aumenta la concentración inicial del colorante, este conduce a una disminución del porcentaje de remoción. Estudios previos de Anirudhan y col. [12] han atribuido esto a la saturación de los sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente por la presencia de más cantidad de especies del adsorbato. El porcentaje de adsorción de colorante aumenta con el tiempo de contacto para todas las concentraciones iniciales de colorante. Lo que ocurre es que la concentración inicial de colorante entre la fase acuosa y la sólida proporciona una fuerza motriz para superar la resistencia a la transferencia de masa del colorante.

Gradualmente la ocupación de los sitios de adsorción por el colorante AM ocurre cuando las moléculas de colorante son transportadas desde la fase interior de la solución coloreada a los poros internos de las partículas de la arcilla. En una etapa posterior, el proceso de difusión lento disminuye la velocidad de adsorción y después de 30 minutos de agitación el estado de equilibrio podría considerarse alcanzado. En general, del estudio del tiempo de contacto, se concluye

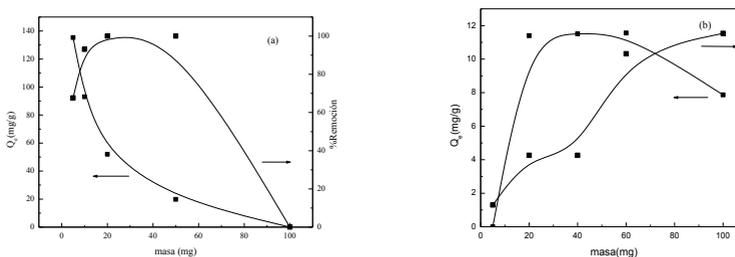
que la adsorción ocurre rápidamente dentro de los primeros minutos de ocurrido el contacto entre el adsorbato y el adsorbente (agitación) y entonces, procede gradualmente hasta que se alcanza el equilibrio con lo que el porcentaje de remoción permanece constante según se observa en ambas Figuras 3 (a) y (b). Cuando se adsorben colorantes catiónicos y aniónicos en las arcillas donde la fuerza electrostática contribuye a la interacción entre la arcilla y el colorante resulta que la carga neta negativa de la arcilla de bentonita es adecuada para la atracción de un colorante catiónico como el azul de metileno lo que claramente implica que la arcilla de bentonita tiene más afinidad por el colorante AM [13].



**Figura 3.** Influencia del tiempo de contacto y la  $C_1$  en el % de Remoción; (a) AM; (b) NM.

Yagub y col. [14] explican que la dosis de adsorbente es un parámetro importante del proceso, para determinar la capacidad de un adsorbente en ciertas condiciones de operación. En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos, observándose que el porcentaje de remoción de AM aumenta cuando la masa de adsorbente se incrementa de 5 mg a 60 mg de arcilla tratada. Este aumento en la remoción de AM se debe a la mayor cantidad de sólido adsorbente. A mayores cantidades de arcilla tratada (>60 mg) el % de Remoción disminuye. Este fenómeno se puede atribuir a que a menor dosis de adsorbente este se dispersaría en la solución exponiendo los sitios activos a la molécula de colorante, al incrementar la masa de adsorbente se produciría una agregación de partículas provocando una disminución en el área superficial. Aunque este aumento en la masa de adsorbente además genera una disminución en la capacidad de adsorción, donde  $Q_c$  disminuye de 135,31 mg/g a un mínimo valor de capacidad de adsor-

ción mg/g [15] En la Figura 4 (b) el porcentaje de remoción del NM aumenta de 13,35% a un 78,75% cuando la masa de bentonita tratada aumenta de 20 mg a 100 mg. La  $Q_e$  aumenta a medida que aumenta la masa de adsorbente pero luego comienza a decaer, mientras que el porcentaje de remoción aumenta continuamente. Lo anterior puede deberse a un aumento en el número de sitios activos del material adsorbente con una cantidad creciente del adsorbente.



**Figura 4.** Influencia de la masa de adsorbente en el proceso de adsorción.  
(a) AM; (b) NM.

## CONCLUSIONES

Los difractogramas muestran que los colorantes se han incorporado a la arcilla tratada.

En los FTIR se observan que los hidróxidos de Al y AlMg desaparecen o se debilitan sugiriendo que durante el tratamiento ácido estos cationes han sido reemplazados por iones hidrogeno. El aumento del  $S_{BET}$ ,  $D_p$  y  $V_p$  puede atribuirse a la remoción de agua adsorbida y otras impurezas fueron intercambiadas en el tratamiento ácido.

La arcilla tiene mayor afinidad por el AM cuando aumenta el tiempo de contacto. A medida que la masa de arcilla aumenta disminuye el % de remoción, ocurriendo lo contrario con el NM.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Sandra Mosconi por los FTIR y al Dr. Jorge Gonzalez por los DRX.

## REFERENCIAS

1. Ali, I., Gupta, V.K.: Advances in water treatment by adsorption technology. Nat. Protoc. 1, 2661-2667 (2006).

2. Moeller, G.E Y Garzón, M.A., 2003. Desarrollo De Tecnologías No Convencionales Para El Tratamiento De Efluentes De La Fabricación De Colorantes Del Tipo Azo. Anuario IMTA (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua).
3. V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
4. Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
5. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait *Applied Clay Science* 42 (2009) 583–590.
6. Aderonke Ajibola Adeyemo, Idowu Olatunbosun Adeoye, Olugbenga Solomon Bello. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Appl. Water Sci.* 2015.
7. Hajjaji, M., El Arfaoui, H.: Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Appl. Clay Sci.* 46, 418 – 421 (2009).
8. Manjot Toor, Bo Jin. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 79-88.
9. (K. Chinoune, K., Bentaleb, Z., Bouberka, A., Nadim, U., Maschke.: Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Applied Clay Science* 123 (2016) 64 - 75.)
10. Yanwei Guo, Zhiliang Zhu, Yanling Qiu, Jianfu Zhao. Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/La layered double hydroxide from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 239-240 (2012) 279-288.
11. V.C. Farmer, *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.
12. Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., 2015. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified halloysite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 215-225
13. Bentonite Clay Adsorption Affinity for Anionic and Cationic Dyes. Elvis Fosso-Kankeu, Frans Waanders, and Corinne Fraser 6th Int'l Conf. on Green Technology, Renewable Energy & Environmental Engg. (ICGTREEE'2014) Nov. 27-28, 2014 Cape Town (SA)

14. 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
15. J.H. Huang, Y.F. Liu, X.G. Wang, Selective sorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 382-387.

Sistemas de cobertura para el cierre final  
de pilas de lixiviación de minerales

Coverage systems for the final closure of  
mineral leaching heaps

Delahaye Carlos H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad  
Nacional de San Juan, Av. Libertador San Martín 1109 oeste, San Juan, Argentina.  
delahaye@unsj.edu.ar



## RESUMEN

**E**n este trabajo se revisan las técnicas actuales de diseño, construcción y monitoreo de sistemas de cobertura para el cierre final de pilas de lixiviación de minerales, los cuales constituyen hoy en día un aspecto clave en la industria minera mundial. Los objetivos del diseño varían de un sitio a otro, aunque generalmente están relacionados con la estabilización física y química, uso del suelo y otros valores sociales. Las alternativas actuales de diseño de sistemas de cobertura para el cierre final de pilas de lixiviación incluyen: sistemas de cobertura de almacenamiento y liberación, sistemas de cobertura de almacenamiento y liberación mejorado, sistemas de cobertura tipo barrera y sistemas de cobertura constituidos por capas de material. La selección de un diseño de sistema de cobertura apropiado requiere de un análisis del impacto ambiental final en el entorno del sitio. El escenario de cierre seleccionado debe atenuar los niveles de concentración de contaminantes a niveles que puedan ser asimilados sin efectos adversos a largo plazo. También se analizan los siguientes aspectos fundamentales para garantizar que el comportamiento del sistema de cobertura sea sostenible a largo plazo: el diseño del relieve y la gestión del agua superficial, el control de calidad durante la construcción y el monitoreo de campo del sistema de cobertura.

**Palabras Clave:** pila de lixiviación, sistemas de cobertura, diseño, construcción, monitoreo.

## ABSTRACT

This paper reviews the current design, construction and monitoring techniques of coverage systems for the final closure of mineral leach heaps, which are nowadays a key aspect in the global mining industry. The design objectives vary from one site to another, although they are generally related to physical and chemical stabilization, land use and other social values. Current alternatives for the design of cover systems for the final closure of leaching piles include: storage and release coverage systems, storage and enhanced release coverage systems, barrier type coverage systems and coverage systems made of layers of material. The selection of an appropriate coverage system design requires an analysis of the final environmental impact on the

site environment. The selected closure scenario must mitigate levels of contaminant concentration at levels that can be assimilated without long-term adverse effects. The following fundamental aspects are also analyzed to ensure that the behavior of the coverage system will be sustainable in the long term: the design of the relief and surface water management, the quality control during construction and the field monitoring of the coverage system.

**Keywords:** leach, coverage systems, design, construction, monitoring.

## INTRODUCCIÓN

Los sistemas de cobertura de suelos, también denominados sistemas de cobertura secos, son utilizados generalmente para el cierre de pilas de lixiviación agotadas. El objetivo principal del sistema de cobertura es restaurar la superficie de la pila a una condición estable y natural mientras se minimiza la degradación del ambiente circundante luego del cierre de la pila de lixiviación. Sus funciones son numerosas, pudiendo mencionarse, entre otras: el aislamiento de desechos, la limitación del ingreso de agua atmosférica y/o oxígeno, el control del movimiento ascendente de los constituyentes de agua de proceso y productos de oxidación, y proporcionar un medio para establecer una vegetación sostenible [1], [2], [3]. Los sistemas de cobertura pueden ser simples o complejos según estén constituidos por una única capa de suelo o por varias capas de diferentes tipos de materiales, incluyendo suelos nativos, material de sobrecarga adecuada, materiales de desecho no reactivos, materiales geosintéticos y materiales que consumen oxígeno [1]. La complejidad del diseño del sistema de cobertura depende de varios factores: el régimen climático en el sitio, la reactividad y la textura del material de la pila de lixiviación, el entorno hidrogeológico de la instalación y las propiedades físicas y químicas de los materiales de cobertura disponibles localmente.

En este trabajo se revisan los objetivos del diseño de sistemas de cobertura aplicables al cierre de pilas de lixiviación y las características claves del diseño, del relieve y de la gestión del agua superficial, así como de la construcción y rendimiento del sistema de monitoreo.

## OBJETIVOS DEL DISEÑO DEL SISTEMA DE COBERTURA

La mayoría de los sistemas de coberturas colocados sobre el material lixiviado de la pila tienen la función clave de proteger el entorno de recepción aguas abajo después del cierre de la instalación [4], [5]. Para ello es necesario reducir la “percolación neta de agua meteórica” en la pila, lo que reduce los volúmenes de filtración de efluentes. Esta reducción en los volúmenes de filtración limita idealmente las concentraciones pico de contaminantes en las aguas receptoras a niveles que puedan asimilarse sin efectos adversos sobre el ecosistema acuático [2]. El sistema de cobertura es a menudo un componente integral del plan de cierre de una pila de lixiviación. Los objetivos del sistema de cobertura pueden variar de un sitio a otro pero generalmente incluyen [2]:

1. Estabilización física: Proporcionar control de polvo y erosión, particularmente erosión eólica y del agua de la pila, y actuar como una barrera para evitar el contacto directo del material de la pila con la flora y fauna.
2. Estabilización química: Estabilizar químicamente los desechos mineros a través del control del ingreso de oxígeno o agua y controlar la liberación de contaminantes a través del control de la infiltración;
3. Cumplir con los objetivos de uso de la tierra y otros valores sociales: Proporcionar un medio de crecimiento para el establecimiento de vegetación sostenible y recuperar el área para los usos deseados del terreno después del cierre.

Para cumplir estos objetivos es necesario definir dos procesos claves: el balance hídrico superficial y el balance energético de la superficie [2]. El balance hídrico superficial depende de muchos factores, principalmente clima, tipo de suelo y entorno hidrogeológico. De estos factores, el entorno hidrogeológico de la pila de lixiviación ejerce un control predominante sobre los requisitos del sistema de cobertura. El balance energético de la superficie describe el cambio neto de energía en la superficie durante un período de tiempo determinado. La radiación entrante de onda corta y larga, el calor del cambio de fase del agua y la conducción de calor desde el suelo circundante aportan la energía a la superficie. La energía se elimina de la superficie debido a la radiación saliente, el calor eliminado del cambio de fase del agua y la conducción de calor al suelo circundante.

## ALTERNATIVAS DE DISEÑO DE SISTEMAS DE COBERTURAS

Se ha diseñado y construido una amplia gama de tipos de cobertura en instalaciones mineras en todo el mundo. MEND [1], [2] e INAP [3] describen las principales alternativas de diseño de sistemas de cobertura aplicables al cierre de pilas de lixiviación (Tabla 1).

Tabla 1: Alternativas de diseño del sistema de cobertura. Cierre de pilas de lixiviación.

Categoría	Mejor adecuada para:	Atributos clave
Sistema de Cobertura de Almacenar-y-Liberar (Sistema de Cobertura ET)	Climas áridos y semiáridos. Tasas de percolación neta altas (10-40% de MAP <sup>1</sup> ). No requiere control de entrada/salida de gas.	~ 1-2 m de tierra bien graduada o material inerte de residuos run-of-mine (ROM). <i>La cobertura vegetal sostenible es crítica. Puede ser necesario la nivelación del relieve para el derrame de aguas de escorrentía.</i>
Sistema de Cobertura Mejorado de Almacenar-y-Liberar	Climas áridos y semiáridos. Tasas de percolación neta moderadas (10-40% de MAP). No requiere control de entrada / salida de gas.	~ 1-2 m de tierra bien graduada o material inerte de residuos ROM superpuesto a una Capa de Permeabilidad Reducida (CPR). La CPR puede ser material de pila de lixiviación erosionado compactado en superficie o una capa de rotura capilar. <i>La longevidad de la CPR debe abordarse durante la etapa de diseño. Se requiere un diseño de relieve más robusto para evitar la erosión.</i>
Sistema de Cobertura Tipo Barrera	Climas húmedos y semi húmedos. Tasas de percolación neta bajas (5-10% de MAP). Control de entrada/salida de gas deseable.	~ 1 m de medio de crecimiento/capa protectora que recubre una Capa de Baja Permeabilidad (CBP). La CBP puede ser arcilla compactada, arena-bentonita o capa permanentemente congelada. <i>La longevidad de la CBP debe abordarse durante la etapa de diseño. Se requiere un diseño de relieve más robusto para evitar la erosión.</i>
Sistema de Cobertura con Diseño en Capas	Climas húmedos y semi húmedos. Tasas de percolación neta muy bajas (<5% de MAP). Control de entrada / salida de gas deseable.	~ 1 m de medio de crecimiento/capa protectora que recubre un Revestimiento de Geomembrana (RG), e.g. LLDPE, GCL, BMG <sup>2</sup> . Generalmente requieren capas de asiento y de drenaje. <i>La longevidad del RG debe abordarse durante el diseño. Costo elevado. Se debe considerar la longevidad del RG. Requiere un diseño robusto del relieve.</i>
1. MAP = Precipitación Media Anual. 2. LLDPE = Polietileno Lineal Baja Densidad; GCL = Revestimiento de Arcilla Geosintético; BGM = Revestimiento de Geomembrana Bituminosa.		

## DISEÑO DEL SISTEMA DE COBERTURA

El análisis de impactos del entorno receptor constituye un componente clave en el desarrollo de un diseño de sistema de cobertura apto para el cierre de una pila de lixiviación. Los impactos ambientales específicos a evaluar dependen de los objetivos del diseño del sistema de cobertura propuesto junto con el plan de cierre del sitio, así como los compromisos del gobierno local y nacional. El objetivo es selec-

cionar un escenario de cierre que atenúe las concentraciones máximas de los contaminantes de interés en el entorno receptor a niveles que puedan asimilarse sin efectos adversos a largo plazo. Los criterios de cierre desarrollados sobre la base de un sitio específico, proporcionan la base para medir el rendimiento de campo del sistema de cobertura y determinar si está “funcionando” [6].

O’Kane and Wels [4] presentan un enfoque “típico” para el diseño de un sistema de cobertura. La compañía SAG/SDAG Wismut en Alemania desarrolló un procedimiento para el diseño del sistema de cobertura basado en la selección y prueba de sistemas coberturas adecuados al sitio y en el desarrollo de procedimientos de aseguramiento y control de calidad para la colocación de las coberturas. SRK Consulting realiza una revisión y propone un procedimiento formalizado para el diseño de un sistema de cobertura, el cual se muestra en la Figura 1. Este procedimiento se ha seguido con éxito en un número de casos reales [7].

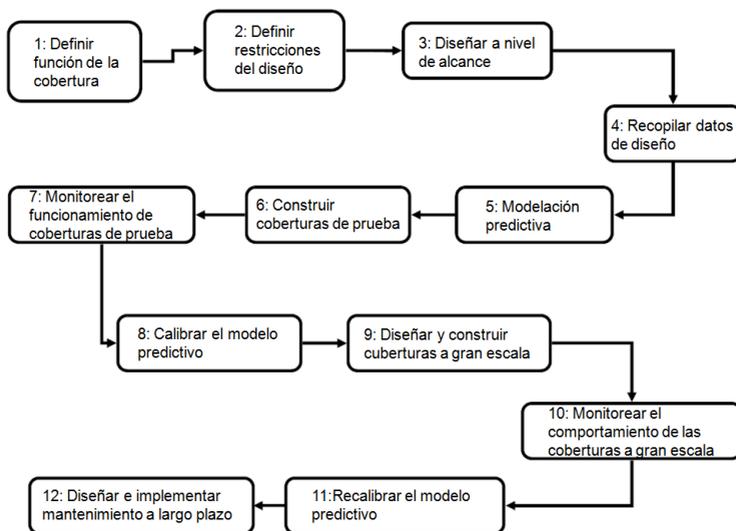


Figura 1: Procedimiento para el diseño del sistema de cobertura [7]

Rykaart and Caldwell [7] indican que más allá de algunos casos de estudio, el trabajo experimental a escala piloto ha estado limitado a

estudios de investigación en forma de parcelas de prueba experimentales, que no han conducido específicamente a un diseño detallado del sistema de cobertura a escala completa. Por otro lado, hay una serie de casos de estudio donde la construcción de la cubierta se ha completado sin trabajo a escala piloto, con el rendimiento de la cubierta basado únicamente en el modelado numérico no calibrado (es decir, omitiendo los pasos 6 a 8). Para estos casos de estudio, la supervisión del rendimiento se implementa en conjunto con la construcción del sistema de cobertura con el objetivo de probar el diseño. Asimismo, la mayoría de las cubiertas de escala completa se construyen sin pruebas de escala piloto o monitoreo de calibración (se pasa directamente del Paso 5 al 9).

## **DISEÑO DEL RELIEVE Y GESTIÓN DE AGUAS SUPERFICIALES**

El desarrollo de un paisaje sostenible para el cierre de mina implica el desarrollo de accidentes geográficos que reproduzcan paisajes naturales. La replicación de sistemas naturales maduros y relativamente estables reduce la tasa y el riesgo de erosión acelerada. McKenna y Dawson [8] recorrieron minas operativas abandonadas y parcialmente recuperadas, creando un inventario de las prácticas de cierre de minas y del rendimiento físico y de los impactos ambientales de las minas recuperadas y abandonadas. El inventario muestra que el mayor riesgo físico para los paisajes está asociado con la erosión de cárcavas y el restablecimiento de cursos de drenaje de aguas superficiales. La mala gestión del agua superficial y la inestabilidad de la forma de relieve son factores comunes que conducen al fracaso de los sistemas de cobertura de desechos mineros en todo el mundo [1]. Estos factores son mucho más prevalentes en sitios situados en regiones frías donde los procesos tales como el levantamiento de escarcha y el deshielo pueden disminuir sustancialmente la integridad y el rendimiento de una forma de relieve de mina recuperada [2]. La incorporación de características de los taludes naturales en el diseño final del relieve de los depósitos no solo mejora la estética, sino que también emula las pendientes en equilibrio con las condiciones locales de lluvia, tipo de suelo y cubierta vegetal [9]. El aumento relativamente pequeño en los costos de ingeniería y construcción para crear formas naturales del relieve se ve más que compensado por un atractivo visual mejorado, menores cos-

tos de mantenimiento de las pendientes y estabilidad mejorada a largo plazo. Además, la construcción de formas mineras del relieve que se mezclan visualmente con el paisaje circundante tiene un considerable valor en las relaciones públicas para los operadores. El diseño del paisaje depende de numerosos factores, incluidos el clima, la geología, los suelos, los patrones hidrogeológicos locales, la topografía y el uso final de la tierra [10]. Un gran desafío relacionado con el diseño de la forma de relieve es el objetivo de la sostenibilidad a largo plazo; los plazos de diseño pueden ser del orden de cientos de años. Los cambios que ocurrirán durante este período son difíciles de predecir y cuantificar, pero afectarán el sistema.

### **CONSTRUCCIÓN Y RENDIMIENTO DEL MONITOREO**

Es fundamental que se construya un sistema de cobertura con un buen control de calidad para garantizar que sea representativo del diseño real. El efecto de una construcción inadecuada de un sistema de cobertura, o un QA/QC deficiente durante la construcción, puede tener una influencia dominante en la longevidad del sistema. La medición directa en el campo es la metodología preferida para medir el rendimiento de un sistema de cobertura para pilas de lixiviación y demostrar a todas las partes interesadas que el sistema de cobertura funcionará según lo diseñado [1], [10], [2]. Se prefiere un enfoque de “cuenca” para el monitoreo a fin de obtener una mejor comprensión del rendimiento del sistema de cobertura en condiciones específicas del sitio. Aunque la mayoría de las técnicas de monitoreo utilizadas en el monitoreo del sistema de cobertura a escala puntual se pueden aplicar para el monitoreo del sistema de cobertura a macro escala, el alcance del monitoreo del rendimiento para un sistema de cobertura a macro escala es mucho más amplio que el correspondiente a escala puntual. La supervisión y evaluación del rendimiento de un sistema de cobertura a macro escala considera la variabilidad temporal y espacial de los conjuntos de datos medidos en campo. La frecuencia de monitoreo para obtener datos suficientes, asociada con la instrumentación espacial y la adquisición de datos temporales, debe entenderse bien para implementar un sistema de monitoreo rentable. Al diseñar un programa de control del rendimiento del sistema de cobertura, se deben considerar las diferencias entre zonas de pendiente ascendente y descendente, debido a las diferencias en la escorrentía y la infiltra-

ción en una superficie inclinada. La heterogeneidad en la distribución del tamaño de partícula del material del sistema de cobertura también dará lugar a pequeñas diferencias en el rendimiento del sistema de cobertura. Los sistemas de monitoreo del rendimiento del sistema de cobertura deben automatizarse en la medida de lo posible para evitar que se pierda la recopilación de datos durante las épocas clave del año (por ejemplo, durante y después de los eventos de tormentas). Además, el uso de sistemas automáticos para la recopilación de datos reduce en gran medida la necesidad de intervención humana y, en particular, las demandas impuestas al personal de la mina.

## OBSERVACIONES FINALES

- La filosofía de diseño recomendada para un sistema de cobertura de cierre de una pila de lixiviación es aquella que integra el material de lixiviación dentro de su contexto medioambiental. Esto contrasta con la idea de que el aislamiento del material lixiviado respecto del entorno debe evitar por completo la producción de filtración contaminada.
- El sistema de cobertura debe diseñarse como un sistema no saturado expuesto a la atmósfera, cuyo rendimiento será significativamente influenciado por las condiciones climáticas estacionales, anuales y de largo plazo del sitio.
- Dado que el sistema de cobertura y el material de la pila están constituidos por “suelos”, la descripción del comportamiento hidromecánico del medio poroso debería enfocarse desde la perspectiva de la mecánica de los suelos no saturados.
- El comportamiento de un sistema de cobertura cambiará con el tiempo como resultado de diversos procesos físicos, químicos y biológicos. Los cambios deben tomarse en cuenta anticipadamente para evitar el efecto adverso en el rendimiento a largo plazo.
- Aspectos que requieren mantenimiento, pero que rara vez se reconocen por adelantado incluyen el transporte de sedimentos, el asentamiento (tanto de la consolidación como el deshiele) y la degradación física (como resultado de los ciclos húmedo / seco o de congelación / descongelación).

## REFERENCIAS

1. MEND (Mine Environment Neutral Drainage). “Design, construction and performance monitoring of cover systems for waste rock and tailings”. Canadian Mine Environment Neutral Drainage Program, Project 2.21.4, July. 2004
2. MEND (Mine Environment Neutral Drainage). “Cold regions cover system design technical guidance document”. Canadian Mine Environment Neutral Drainage Program, Project 1.61.5c, March. 2012
3. INAP (International Network for Acid Prevention). “Evaluation of the long-term performance of dry cover systems”, Final Report. Prepared by O’Kane Consultants Inc., Report No. 684-02, March. GARD Guide. <http://www.gardguide.com/>. 2011
4. O’Kane, M. and Wels, “Mine waste cover system design – linking predicted performance to groundwater and surface water impacts”. Proc. 6th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), Farrell and Taylor Eds., July 14-17, QLD, Australia. 2003.
5. Ayres B. and O’Kane, M. “Design, Construction, and Performance of Closure Cover System for Spent Heap Leach Piles - A State-of-the-Art Review”. Proceedings of the Heap Leach Conference, Vancouver, 22-25 September 2013, 1-12. 2013.
6. O’Kane, M. and Ayres, B. “Cover systems that utilise the moisture store-and-release concept – do they work and how can we improve their design and performance?” Proc. of Mine Closure. Fourie and Tibbett Eds., Sep. 25-27, QLD, Australia. 2012.
7. Rykaart, M. and Caldwell, J. “Covers. Sate of the Art Review”. InfoMine, Mining Intelligence & Technology. [www.infomine.com](http://www.infomine.com). 2006.
8. McKenna, G.T. and Dawson, R. “Closure planning practice and landscape performance at 57 Canadian and US mines”. Draft, July 18, 1997.
9. Ayres, B., Dobchuk, B., Christensen, D., O’Kane, M. and Fawcett, M. “Incorporation of natural slope features into the design of final landforms for waste rock stockpiles”. Proc. of 7th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, R.I. Barnhisel Ed., March 26-30, St. Louis, MO, USA, 59-75. 2006.
10. MEND (Mine Environment Neutral Drainage). “Macro-scale

cover design and performance monitoring manual”. Canadian Mine Environment Neutral Drainage Program, Project 2.21.5, September. 2007.

Caracterización del producto obtenido de residuos de una industria de niquelado químico

Characterization of the product obtained from residues of a nickel electroless industry

Susana Martinez Stagnaro<sup>1,2</sup>

Yanina Agüero<sup>1</sup>

Alejandra Giaveno<sup>1</sup>

Patricia Chiacchiarini<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas PROBIEN-CONICET-UNCo. Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina.

<sup>2</sup> Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. 12 de Julio y Rahue (8340), Zapala, Neuquén, Argentina. [susana.stagnaro@probien.gob.ar](mailto:susana.stagnaro@probien.gob.ar)



## RESUMEN

Las soluciones residuales provenientes de la industria de niquelado químico contienen elevadas concentraciones de níquel, por lo que es clasificado como residuo peligroso y requiere de un tratamiento previo a la disposición final de las mismas. Los métodos empleados para la remoción del níquel de estas soluciones suelen necesitar grandes inversiones, que son difíciles de afrontar para las pequeñas y medianas empresas. En el presente trabajo, se propone la recuperación de níquel a partir de soluciones residuales ( $8,36 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ ) generadas en una empresa regional, y la posterior caracterización del producto obtenido. El tratamiento propuesto consistió en aplicar un agente reductor, el hipofosfito de sodio, que redujo las concentraciones iniciales en los efluentes en más de un 99%. El níquel recuperado fue caracterizado por medio de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopía de barrido electrónico, potencial zeta, propiedades magnéticas y tamaño de partícula, a fin de reconocer su posible aplicación tecnológica en el campo de la reología de fluidos magnéticos. Las partículas de níquel producidas adquieren un valor agregado que no solo permitiría amortizar la inversión necesaria para el tratamiento de éstos efluentes industriales, sino que generaría un rédito económico a la empresa.

**Palabras Clave:** residuos niquelado, níquel, precipitación química.

## ABSTRACT

The residual solutions coming from the nickel electroless industry contain high concentrations of nickel, which is why it is classified as hazardous waste and requires a prior treatment to the final disposal thereof. The methods used for the removal of nickel from these solutions usually require large investments, which are difficult for small and medium-sized companies to cope with. In the present work, we

propose the recovery of nickel from residual solutions ( $8.36 \text{ g.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ ) generated in a regional company, and the subsequent characterization of the product obtained. The proposed treatment consisted of applying a reducing agent, sodium hypophosphite, which reduced the initial concentrations in the effluents by more than 99%. The recovered nickel was characterized by means of X-ray diffraction, X-ray fluorescence, electron scanning microscopy, zeta potential, magnetic properties and particle size, in order to recognize its possible technological application in the field of magnetic fluids rheology. The nickel particles produced acquire an added value that not only allows the necessary investment to be amortized for the treatment of these industrial effluents, but also generates an economic return to the company.

**Keywords:** nickel electroless waste, nickel, chemical precipitation.

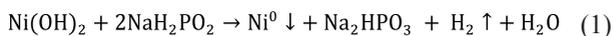
## INTRODUCCIÓN

El proceso de niquelado químico fue desarrollado para el recubrimiento de diversos materiales con níquel, sin emplear corriente eléctrica, a través de un proceso químico de óxido-reducción con el anión hipofosfito, en una solución caliente amoniacal, produciéndose la reducción sobre la superficie de la pieza sumergida en el baño con la sal de níquel [1]. Las elevadas concentraciones utilizadas en el baño inicial, generan residuos acuosos con altos contenidos de níquel, de hasta  $9 \text{ g.L}^{-1}$ , valor muy por encima de la reglamentación ambiental vigente ( $2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ ) [2]. Por lo tanto, la aplicación de un tratamiento posterior es necesario para la disposición final del residuo; tradicionalmente se realizó la precipitación química del metal con hidróxido de sodio [3]. Actualmente, recientes trabajos de investigación proponen la síntesis de nanopartículas de níquel utilizando distintos reductores químicos [3, 4]. En este trabajo se utiliza como reductor una solución de hipofosfito de sodio a partir de la solución residual porque es el mismo reactivo empleado en una planta de niquelado químico de la

provincia de Neuquén, Argentina. El níquel recuperado fue caracterizado por medio de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopía de barrido electrónico, potencial zeta, propiedades magnéticas y tamaño de partícula, a fin de reconocer su posible aplicación tecnológica en el campo de la reología de fluidos magnéticos.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se recolectó una muestra del residuo líquido del tanque de niquelado químico, denominada R, de una empresa regional PYME ubicada a 15 Km aproximadamente de la ciudad de Neuquén Capital. El  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fue el componente mayoritario del efluente residual, se realizó la determinación inicial de Ni por valoración complejométrica con solución de EDTA e indicador murexida [5]. Luego, se realizaron ensayos de precipitación química según la Ecuación global 1, con una relación de concentraciones entre los reactivos de  $1\text{Ni}:4\text{NaOH}:4\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , y cuyo procedimiento se explica más adelante:



Un vaso de precipitados con un volumen de R (solución verde) pH inicial de 6,4 se colocó sobre un agitador magnético con plancha calefactora calentando hasta  $60^\circ\text{C}$ , se agregó NaOH, lo que provocó un aumento de temperatura hasta  $65^\circ\text{C}$  (gel verde claro) y de pH a 10, finalmente se adicionó una pequeña cantidad de EDTA y el agente reductor  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , transcurridos algunos minutos se observó la presencia de un precipitado fino color negro y la formación de gas  $\text{H}_2$ . Las experiencias se llevaron a cabo hasta la eliminación total del  $\text{H}_2$  gaseoso y la decoloración de la solución inicial. La solución sobrenadante fue colectada para la cuantificación del níquel residual mediante ICP-MS, en tanto que el níquel precipitado fue lavado repetidas veces con agua destilada y alcohol etílico, y secado a temperatura ambiente, para su posterior caracterización por composición elemental (FRX y EDS),

estructura cristalina (DRX), morfología (SEM), tamaño de partícula (Nanozetasizer y SEM), movilidad electroforética (Potencial Zeta) y propiedades magnéticas.

## RESULTADOS

### Ensayos de precipitación

El residuo líquido colectado de la empresa, denominado R, fue analizado químicamente por técnicas analíticas convencionales comúnmente utilizadas para controlar el proceso de niquelado químico, como la valoración complejométrica de níquel. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Análisis químico de la solución R

Muestra	Ni (g.L <sup>-1</sup> )	P (g.L <sup>-1</sup> )
R	8,36	0,73

Después del tratamiento de precipitación, la concentración de níquel en la solución resultante fue de 52,3 ppm, determinado por ICP-MS, disminuyendo un 99,4% la concentración del metal níquel. Se obtuvieron partículas de níquel magnéticas, de forma esférica, con tamaños micro y nanométricos.

### Caracterización de los precipitados obtenidos

#### *Análisis Químico de Fluorescencia de Rayos X FRX*

La técnica de fluorescencia de rayos X permitió la cuantificación elemental de las partículas sintetizadas, denominadas RE. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

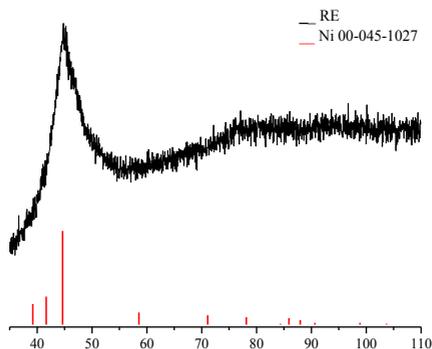
**Tabla 2.** Análisis químico por FRX de las partículas RE

Muestra	Ni (%)	P (%)	Fe (%)
RE	91,38	8,37	0,25

Se lograron partículas con una concentración de níquel de 91,38%, el fósforo cuantificado provino del reductor utilizado y de la composición inicial del residuo al igual que el hierro, aunque éste último no es parte de la composición del baño de niquelado químico, sino proveniente de las piezas niqueladas en el mismo.

### ***Análisis por Difracción de Rayos X DRX***

El espectro de difracción de la muestra RE, Figura 1, exhibe una muy baja cristalinidad, evidenciada por la elevación en la línea de base y ancho de pico de difracción. La única línea de difracción distinguible en la estructura amorfa de la muestra, coincide con la correspondiente a  $44,5^{\circ}2\theta$  del 100% de intensidad del plano cristalino 001 del patrón de níquel 00-045-1027. Las difracciones restantes no se evidencian por la elevación en la línea de base del espectro RE.



**Figura 1.** Espectro de Difracción de Rayos X de RE.

### ***Microscopía Electrónica de Barrido SEM***

En la Figura 2 se observan las partículas del níquel precipitado, las que se presentan con una morfología esférica regular y tamaños micro-nanométricos variados; algunas de ellas formando aglomerados de partículas de diferentes tamaños.

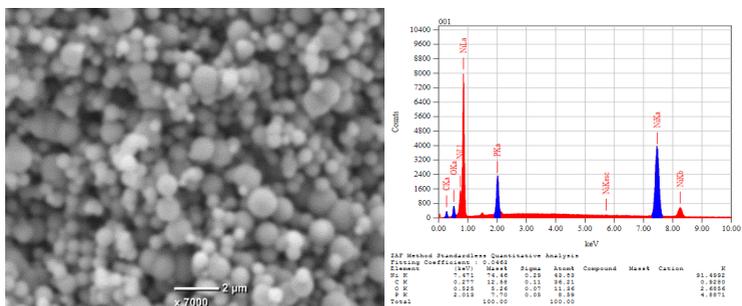


Figura 2. Micrografías SEM-EDAX de las partículas de níquel obtenidas RE

### Potencial Zeta

El estudio de la movilidad electroforética determinada a pH 2, 5 y 12, en suspensiones con las partículas de níquel sintetizadas, se exhibe en la Figura 3. Se observa que independientemente del pH de la solución en la que se suspendieron las partículas, la carga superficial fue de signo negativo, es decir no poseen punto isoeléctrico. El aumento de pH en las soluciones, se corresponde con un aumento de la carga negativa electroforética. Este efecto se puede atribuir a una mayor concentración de iones hidróxido (cargas negativas), en la interfase partículas/medio acuoso.

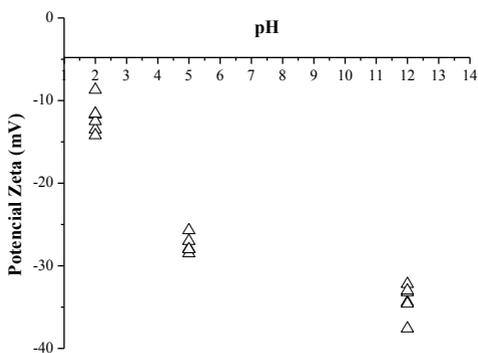
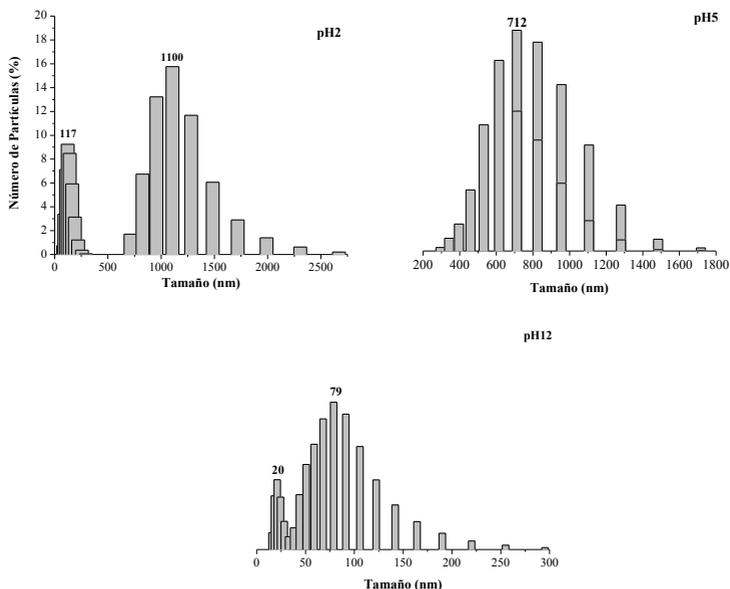


Figura 3. Potencial Zeta de las partículas sintetizadas RE

### ***Distribución de tamaño de partícula***

En la Figura 4 se observa la distribución de tamaño de las partículas de níquel en las diferentes suspensiones preparadas a pH 2, 5 y 12.



**Figura 4.** Distribución de tamaño de partícula en función del pH

En el caso de las muestras a pH 2 y 12 se observan distribuciones bimodales, resultando el mayor número de partículas de 117 nm y 1100 nm a pH 2, en tanto que a pH 12 los mayores números de partículas se encuentran a 20 nm y 79 nm. A diferencia de lo observado en los casos anteriores, las partículas ensayadas a pH 5 muestran distribución monomodal con un mayor número de partículas de 712 nm.

### ***Propiedades Magnéticas***

En la Figura 5 se observa que a valores de H (campo) elevados la magnetización alcanza un máximo de  $0,3 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , indicando que se

trata de un material paramagnético; donde éste último puede corresponderse con partículas más grandes o alteraciones en la composición química. A su vez, se observa una muy pobre histéresis en la sección ampliada de la Figura 5, lo que conlleva una región de muy baja energía disipada por los procesos de magnetización y desmagnetización.

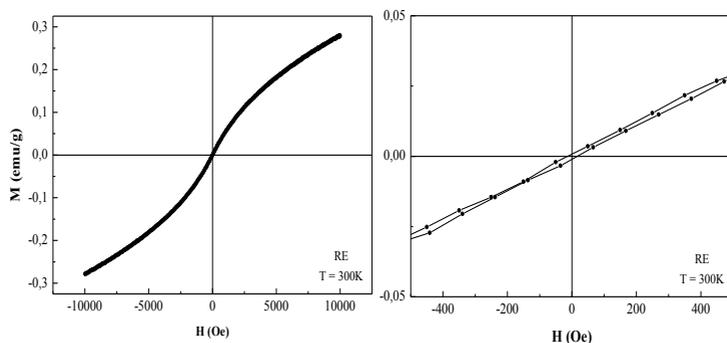


Figura 5. Magnetismo de las partículas sintetizadas RE

## CONCLUSIONES

La síntesis de partículas de níquel, empleando como fuente del metal un residuo de la industria del platinado químico fue posible por medio de un proceso de precipitación con hipofosfito de sodio como agente reductor. Las partículas obtenidas estaban compuestas de 91,38% de Ni y 8,37% de P en forma de aleación, formando un material de morfología esférica y tamaños que van desde 20 a 1000 nm, dependiendo del pH del medio en el que se dispersaron. El ensayo de magnetización demostró que las partículas de níquel eran paramagnéticas.

La aplicación de esta técnica de eliminación de níquel de efluentes residuales implica la utilización de reactivos ya empleados en el proceso industrial de niquelado químico y, por lo tanto, no requiere de mayores inversiones para la empresa. Además, promete ser un proceso amigable con el ambiente ya que produce una alta reducción del ní-

quel del efluente industrial, y aprovecharía el residuo generado durante el niquelado químico para obtener un producto con valor agregado con posibles aplicaciones tecnológicas en el campo de la reología de fluidos magnéticos. Posteriores ensayos serán realizados para adosar a este proceso, como una etapa de adsorción a fin de llevar el residuo a su disposición final.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto PUE 0067 PROBIEN-CONI-CET-UNCo por el soporte financiero recibido y a la Facultad de Ingeniería de UNCo por disponer de los espacios físicos para llevar a cabo este trabajo.

## REFERENCIAS

1. Brenner A. and Ridell G. E. Nickel Plating on steel by chemical reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 37, 31-34. 1946.
2. Código Provincial de Aguas, Ley N°899, Anexo II Decreto 790/99.
3. Choi J.Y., Lee Y.K., Yoon S.M., Lee H.C., Kim B. K., Kim J.M. A chemical route to large-scale preparation of spherical and monodisperse Ni powders. *Journal American Ceramic Society*, 88[11], 3020-3023. 2005.
4. Z. Cheng, J. Xu, H. Zhong, J. Song. A modified electroless route to monodisperse and uniform nickel nanoparticle. *Materials Chemistry and Physics*, 131:4-7. 2011.
5. [5] Kolthoff I.M., Sandell E.B., Meehan E.J., Bruckenstein S. *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Nigar, Buenos Aires. Sexta Edición. ISBN 950-9019-20-8, p. 853 (1988).

Cuantificación de metales pesados en aguas de minas, mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (icp-oes)

Quantification of heavy metals in mine waters, by the spectrometry technique of optical emission by plasma inductively coupled (icp-oes)

Orozco, I.<sup>1</sup>  
Lara, R.<sup>1</sup>  
Quiroga, V.<sup>1</sup>  
Villafañe, G.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

<sup>2</sup>CONICET-BECARIO - UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

[iorozco@unsj.edu.ar](mailto:iorozco@unsj.edu.ar)



## RESUMEN

La creciente actividad minera en Argentina ha generado conciencia ambiental durante el desempeño de esta actividad, con un desarrollo sostenible y con normativa existente como base de toda política ambiental. Entonces, la determinación de contenidos anómalos de metales o metaloides pesados es aún materia de debate (por ejemplo Cu o Mo) o reconocida, en pocos casos, como los del As, Cd, Hg, Pb y el Cr <sup>(+6)</sup>. Debido a la creciente concientización en el aspecto esencial de la gestión ambiental, ya sea en el campo de la actividad pública como privada, surge la necesidad de obtener un mejor rendimiento de los medios disponibles, para controlar fuentes de posibles contaminaciones ambientales.

El presente trabajo describe la optimización de un método de ensayo, que se utiliza para la determinación y cuantificación de metales, tales como: manganeso, cromo, molibdeno, cobre y plomo; mediante la técnica instrumental analítica de ICP-OES. Esta técnica se fundamenta en el control y optimización de parámetros instrumentales, estudios de interferencias espectrales, selectividad, linealidad de la calibración, estudios de la precisión y estudios de veracidad. Esta técnica, se aplica a muestras de aguas, recolectadas en las zonas del Jáchal y río San Juan, analizando si estos cursos de aguas presentan en sus composiciones los metales pesados citados anteriormente.

**Palabras Clave:** metales pesados, agua, cuantificación, ICP-OES.

## ABSTRACT

The growing mining activity in Argentina has generated environmental awareness during the performance of this activity, with sustainable development and with existing regulations as the basis of any environmental policy. Then, the determination of anomalous contents of heavy metals or metalloids is still a matter of debate (for example Cu or Mo) or recognized, in a few cases, such as the As, Cd, Hg, Pb and Cr <sup>(+6)</sup>.

Due to the growing awareness of the essential aspect of environmental management, whether in the field of public or private activity, there is a need to obtain a better performance of the available means, in order to control sources of possible environmental contamination.

The present work describes the optimization of a test method, which is used for the determination and quantification of metals, such as: manganese, chromium, molybdenum, copper and lead; through the analytical instrumental technique of ICP-OES. This technique is based on the control and optimization of instrumental parameters, studies of spectral interferences, selectivity, linearity of the calibration, precision studies and veracity studies. This technique is applied to water samples, collected in the areas of the Jáchal river and San Juan river, analyzing whether these water courses have the heavy metals mentioned above in their compositions.

**Keywords:** heavy metals, water, quantification, ICP-OES.

## INTRODUCCIÓN

La actividad minera en Argentina antecede a su historia y alcanzó un ritmo importante en el siglo XX, seguido en el siglo XXI por el desarrollo de las grandes explotaciones auríferas. Entre los factores que deben ser considerados con especial cuidado, por su efecto en la composición y dispersión de los contaminantes están, la posición de la fuente potencial en la respectiva cuenca hidrográfica, la mineralogía del depósito y el tipo e intensidad de la alteración hidrotermal que afecta a las rocas de su entorno.

Por lo mencionado anteriormente, se plantea la necesidad de lograr una determinación más exacta de los metales pesados en muestras de aguas de procedencia minera, tales como: Cu, Cr, Pb, Mo y Mn, utilizando la técnica de ICP-OES. La Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) se ha convertido en una alternativa dominante para un rápido análisis espectroscópico multielemental. Constituye una técnica analítica perfectamente establecida que ofrece mejores límites de detección para el análisis de elementos traza, amplio rango dinámico lineal, alta precisión, buena exactitud, menor tiempo de análisis y reducción de interferencias químicas [1].

En el presente trabajo, se estudian muestras de procedencia de los ríos Jáchal y San Juan de la provincia de San Juan. Con el objetivo de llevar a cabo la determinación de metales pesados con la cuantificación de valores certeros. Motivo por el cual, se elabora un procedimiento, en el que se contempla el uso de patrones trazables, muestras

dopadas con patrones y control de equipos e instalaciones [2].

## PARTE EXPERIMENTAL

Se realizó la determinación más exacta de los metales pesados tales como Cu, Cr, Pb, Mo y Mn de muestras de aguas, mediante técnicas de ICP-OES. Debido a que se obtuvo valores trazas en sus concentraciones, se debió alcanzar las óptimas condiciones operaciones del instrumental para la cuantificación de las muestras [3].

Las muestras en estudio, se recolectaron de los cauces de ríos que se encuentran cercanos a yacimientos mineros, no son tomadas en las instalaciones de los yacimientos mineros, propiamente dichos, debido a que el acceso a ellos es bastante restringido.

### Reactivos, Soluciones y Equipos. Instrumentación

Las “muestras de aguas” se obtuvieron según se indicó. Las determinaciones se realizaron en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, Perkin Elmer 7100 DV, axial, con detector en estado sólido, nebulizador de flujo cruzado con cámara ciclónica y automuestreador Tipo Perkin Elmer S10.

Los parámetros instrumentales fueron optimizando contemplando aquellas variables críticas que influyen en la señal analítica, entre ellas, el modo de observación que puede ser axial o radial. Se toma siempre la modalidad axial para los elementos trazas y radial, se utiliza para los elementos mayoritarios. Los caudales de los gases de mantenimiento de la descarga, auxiliar y de nebulización, de cuya variación depende la relación señal/fondo utilizada para cuantificar a los analitos, la potencia incidente, los tiempos de lectura y las líneas espectrales. Las condiciones instrumentales relevantes utilizadas se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Óptimas condiciones experimentales

Condiciones	Valores
Modo de observación	Axial
Resolución espectral (nm)	0,5 ( a 200 nm)
Potencia (W)	1300
Caudal de Argón (l min-1)	15
Caudal de Argón auxiliar (l min-1)	0,2
Caudal de Argón del nebulizador (l min-1)	0,8
Tiempo de lectura (s)	1-5
Números de replicados	5
Números de repeticiones de cada lectura	5
Caudal de la muestra (l min-1)	1,5
Tiempo de enjuague (s)	15
Equilibrado de la descarga (s)	15

Para la determinación y cuantificación de los elementos citados, se deben estudiar los siguientes parámetros.

### Estudios de interferencias espectrales - Selectividad

Las interferencias espectrales de la matriz fueron analizadas mediante el agregado de los distintos interferentes a disoluciones sintéticas que contenían los analitos de interés en diferentes concentraciones [4]. Las diferentes líneas espectrales de los elementos a estudiar fueron las longitudes de onda con las cuales el instrumental analítico cuenta para su cuantificación. Las líneas seleccionadas se tomaron en función de una serie de variables tales como: mayor intensidad y menor número de interferencias, en la Tabla 2 se exponen las distintas líneas espectrales seleccionadas.

Tabla 2. Líneas espectrales seleccionadas.

Elementos	Atómicas/Iónicas	Longitud de onda
Cu	I	327,393
Cr	II	267,716
Mo	II	202,931
Pb	II	220,353
Mn	II	257,610

Las observaciones que se obtuvieron fueron de que la línea espectral de Cu presentaba interferentes tales como Au, Mo, Na y Ca; la de Cr de Re, V, U; la de Mo de Cr, Cd, Fe; la de Pb de Bi, Ni, V. Si bien los interferentes espectrales son muchos el equipo presenta una resolución de 0,5 Picómetros para longitudes de ondas próximos a 200nm, permitió discriminar la mayoría de las interferencias descriptas.

También se debió considerar otros metales interferentes como son Ru, Zr, Os, Hf, Pt, Ce, Se, W, Ta, Nb, Cs; los cuales no se encontraron en las muestras analizadas. Así mismo este tipo de interferencias dejan de presentar relevancia debido a que no muestran considerables valores en sus interferencias. Solo en el caso que las interferencias mencionadas estuviesen presentes en concentraciones promedio, de 50 veces superiores a los analitos en estudio constituirán un considerable problema en la medición de los elementos de interés de este trabajo. Cabe aclarar que concentraciones de esa índole no son comunes en muestras de agua de minas o aguas superficiales como las evaluadas

en este trabajo.

### Estudios de la linealidad de la calibración

La calibración del método para los elementos descriptos se realizó utilizando materiales de referencia certificados con trazabilidad a NIST Tabla 3.

Tabla 3. Materiales de referencia utilizados para estandarización.

Elementos	Concentración de masa ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Trazabilidad
Cu I	$1,001 \pm 0,002$	NIST-SRM 3114
Cr II	$1,000 \pm 0,002$	NIST-SRM3112 a
Mo II	$1,002 \pm 0,002$	NIST-SRM 3134
Pb II	$1,000 \pm 0,002$	NIST-SRM 3128
Mn II	$1,000 \pm 0,002$	NIST-SRM 3132

A partir de estos estándares se prepararon disoluciones madres de 1 y 10  $\mu\text{g ml}^{-1}$  y con estas se dispusieron a su vez las disoluciones estándares correspondientes a la curva de calibración. Considerando en la preparación las concentraciones de  $\text{HNO}_3$  de las disoluciones stock de forma que todos ellos tuvieran idéntica matriz ácida. Los estándares multielementos de calibrado presentaban la siguiente concentración: 0,025; 0,050; 0,10; 0,25 y 0,50  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . Es importante destacar que tanto las soluciones madres, el blanco de reactivo como los estándares de calibrados contenían una matriz de concentración de 2-3 % en  $\text{HNO}_3$ .

Las curvas de calibrado se obtuvieron a partir de los siete estándares mencionados y un blanco de reactivo, que fueron analizados por quintuplicado por el analista. Obteniéndose de esta forma cinco juego de curvas de calibrado, se analizaron el conjunto de curvas de calibrado para analizar las desviaciones [4-5].

### Estudios de la precisión

Los estudios de precisión del método se realizaron mediante la repetitividad. Se evaluó empleando disoluciones sintéticas de los analitos a los diferentes niveles presentes del control. Se obtuvo diez mediciones independientes de cada uno de los patrones de curva de calibrado y se comprobó su alineación con la ecuación de Horwitz [4].

## Estudios de veracidad

La veracidad del método, expresada como sesgo relativo %, fue comprobada mediante el empleo de una muestra de agua ultra pura dopadas artificialmente, preparada de acuerdo a los criterios de concentración que se estipularon mediante la obtención de la mayor trazabilidad posible. De acuerdo a lo requerido, se realizó el acondicionamiento de las muestras, de la siguiente manera; se prepararon muestras trazables identificadas como “Muestra de agua de referencia”, donde, en sendos matraces de 100 ml, se agregó aguas ultra puras, dopadas con concentraciones perfectamente conocidas, con los siguientes analitos: Cu, Cr, Pb, Mo y Mn. Para esto se realizó cinco mediciones independientes del material mencionado durante un tiempo equivalente a una jornada laboral. Para verificar se realizó un análisis de varianza. La ecuación (1) planteada para el análisis del sesgo se basó en el sesgo relativo porcentual, [5].

$$s \% = \frac{|V_v - V_o|}{V_v} * 100 \quad (1)$$

Donde,  $V_v$ : valor verdadero,  $V_o$ : valor obtenido.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Estudios de interferencias espectrales - selectividad

Como se mencionó anteriormente las líneas espectrales seleccionadas, se encuentran prácticamente libres de interferencias de la matriz e interferencias interelementos. Como las muestras en estudio tienen procedencia minera, es decir su origen son aguas de minas, esto con lleva a considerar que los efectos matriz en las muestras no son un inconveniente para la determinación de cada uno de los analitos. Según bibliografía citada las líneas espectrales interferentes de los elementos interferentes no son inconvenientes en la cuantificación de los analitos. Debido a que la concentración del interferente debe ser 50 veces mayor al analito cuantificado.

### Estudios de la linealidad de la calibración

Para cada uno de los analitos Cu, Cr, Mo, Pb y Mn. Se obtuvieron las siguientes curvas de calibrado desarrolladas en las Figuras 1 y 2. Para evaluar la linealidad del método, se utilizó el criterio de aceptación para el coeficiente de determinación se estableció en  $R^2 \geq 0.995$ ,

lo cual implica que el modelo es explicativo en al menos un 99,5 %. En la Figura 1 se observa que el valor obtenido para cada uno de los analitos en estudio es superior al valor propuesto. La respuesta fue la misma para los elementos de Mo, Pb y Mn.

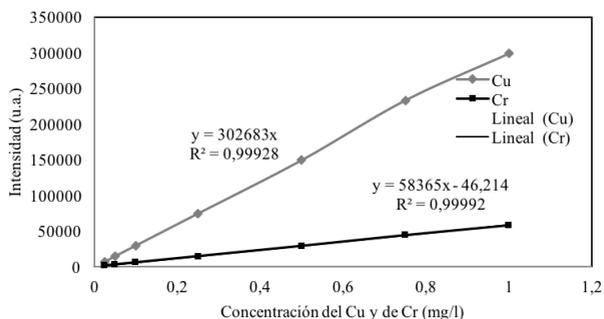


Figura 1. Curva de Calibración de Cu y de Cr

### Estudios de la precisión

Para el análisis de la repetibilidad se trabajó con un material de referencia que contenía los analitos de interés a un nivel de 0,100 mg L<sup>-1</sup>. La repetibilidad expresada como desviación estándar relativa porcentual (DSR % o CV%) vario en el intervalo para cada uno de los analitos 4 % a 9 % para el Cu, 4 % a 11 % para el Cr, 3 % a 7% para el Mo, 2 % a 8 % para para el Pb y 1 % a 4 % para el Mn. En la Figura 2 puede observarse como el DSR% sigue la función de Horwitz.

La función de Horwitz se calcula en función del CV, donde expresa la relación que existe entre las desviación estándar S y la media de las mediciones X, multiplicada por 100, según la ecuación 2.

$$CV_{Horwitz} \% = \frac{S}{X} * 100$$

La ecuación 2 se grafica en la Figura 2, donde se obtiene en condiciones experimentales de reproducibilidad del método. Es por ello que se utiliza como un parámetro experimental importante dado que se Horwitz se aplica para analitos obtenidos experimentalmente.

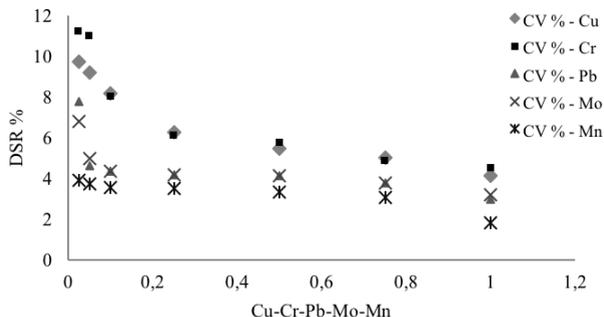


Figura 3. Función de Horwit de Cu

### Estudios de veracidad

Para la evaluación de la veracidad, fue comprobada mediante el empleo de una muestra de agua ultra pura dopadas artificialmente, preparada de acuerdo a los criterios de concentración que se estipularon mediante la obtención de la mayor trazabilidad posible. Los resultados se contrastaron con los valores certificados para el cálculo del sesgo porcentual para cada analito, como puede verse en la Tabla 4. Obtenido por un análisis de varianza.

Tabla 4. Valores de concentración de muestras ultrapuras y sesgo porcentual relativos.

Analitos	Concentración en masa (mg L <sup>-1</sup> )	Sesgo %	Valor obtenido de la concentración (mg L <sup>-1</sup> )
Cu I	0,05	6,00	0,0530
Cr II	0,05	4,00	0,0520
Mo II	0,05	2,00	0,0510
Pb II	0,05	2,00	0,0490
Mn II	0,05	0,20	0,0501

### CONCLUSIONES

Se concluyó que, la técnica de cuantificación por medio de ICP-OES dieron resultados muy repetibles y reproducibles para concentraciones trazas de metales pesados como manganeso, cromo, molibdeno, cobre y plomo.

Las intensidades de los analitos son considerablemente altas. Esto

ayuda a la calibración y determinación del analito, ya que disminuye el error y aumenta la precisión en la cuantificación.

Las curvas de calibración obtenidas para bajas concentraciones presentan bajos coeficientes de desviación estándar, para las condiciones óptimas operacionales que se obtuvieron en el equipo instrumental. Logando reproducibilidad y repetitividad del método instrumental para cada uno de los analitos estudiados. La calibración se verificó con el material de referencia, obteniendo bajos resultados en las desviaciones estándares. La obtención en los valores de veracidad, fueron acertados, con el resultados y análisis en los valores del sesgo porcentuales bajo.

Cuando se realizaron los análisis estadísticos de resultados, se obtuvo una importante desviación para bajas concentraciones, demostrados en las gráficas de Horwitz.

Por último la reproducibilidad y repetitividad del método instrumental también fue sensible cuando se analizaron los datos con el coeficiente de Horwitz y análisis de las desviaciones estándares porcentuales.

## REFERENCIAS.

1. G. A. De La Fuente. “Caracterización Química Multielemental de Cerámicas Arqueológicas a través de ICP-OES: Una Evaluación de los Métodos de Disolución de Muestras”. 2004.
2. Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. CENAM 2008.
3. Morales G. T., Martínez B. H., López C., Abad E. “Estudio de las interferencias espectrales en el análisis de indicadores geoquímicos de la mineralización de oro”. Revista Cubana de Química. 14. 64-75. 2002.
4. Orozco C. A., Rodríguez M. R. “Uso de la ecuación de Horwitz en Laboratorios de ensayos”. NMX-EC-17025-IMNC-2006.
5. Duffau B. Roja, F. Guerrer I. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”. Instituto de Salud Pública. 70. 2010.

Aumento de recuperación de concentrado fosfático y mejoramiento de la calidad del agua en espesador convencional

Increased recovery of phosphate concentrate and improvement of water quality in conventional thickener

Rubén H. Olcay Barreda<sup>1</sup>  
Christian A. Hernández Osorio<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UNAP, Universidad Arturo Prat, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Metalurgia y Minas, Av. Arturo Prat #2120, Chile ([rolcay@unap.cl](mailto:rolcay@unap.cl), [chernand@unap.cl](mailto:chernand@unap.cl))



## RESUMEN

**E**l presente trabajo evaluó la sustitución de antiespumante por floculante en un espesador convencional de concentrado fosfático, con objetivo de aumentar al máximo la recuperación en masa y viabilizar la reutilización del agua del sobrenadante al proceso de flotación. La evaluación consistió en la caracterización físico-química de los concentrados obtenidos, selección de floculante y dosis requerida mediante pruebas de sedimentación discontinua en probetas de 1000ml con concentraciones de 10% en masa de pulpa alimentada, también fueron realizados ensayos de flotación discontinua de mineral fosfático con las aguas del sobrenadante obtenidas con el uso de cada reactivo. Los principales resultados obtenidos fueron una densidad media del concentrado de  $2,69\text{g/cm}^3$  y granulometría muy fina con 100% pasante en 100 micrones, el análisis químico indicó principalmente la presencia de pentóxido de difósforo y óxido de calcio, con menor cantidad de óxidos de magnesio, dióxido de silicio, óxido férrico entre otros. Las pruebas de floculación indicaron como ideal la adición de 30g/TMS de concentrado alimentado, la reducción de turbidez y dureza del sobrenadante con uso del floculante comparado al antiespumante fue del 99% y 94% respectivamente. Los ensayos de flotación indicaron que es viable la reutilización del sobrenadante con uso de floculante, pero no con uso de antiespumante. Se estima industrialmente un aumento de 15% en recuperación en masa de concentrado fosfático y reutilización de  $140\text{m}^3/\text{h}$  de agua de proceso, por lo cual se recomienda la sustitución del antiespumante por floculante.

**Palabras Clave:** fosfato, floculación, reutilización de agua.

## ABSTRACT

The present work evaluated the replacement of antifoam by flocculant in a conventional thickener of phosphate concentrate, with the objective of increase to the maximum of mass recovery and allow the water reuse of overflow in the flotation process. The evaluation consisted in the physical-chemical characterization of the concentrates

obtained, the choice and concentration of flocculant determined by experiments of discontinuous sedimentation in cylinder graduate of 1000ml with concentrations of 10% in mass of slurry fed, also was made batch flotation tests of phosphate mineral with use of overflows obtained with each reagent. The main results were an average density of the concentrate of  $2,69\text{g/cm}^3$  and granulometry very fine with 100% passing in 100 microns, the chemical analysis indicated mainly the presence of diphosphorus pentoxide and calcium oxide with lower amount of magnesium oxide, silicon dioxide and ferric oxide among others. The flocculation tests indicated ideally the addition of 30g/DMT of concentrate fed, the reduction of turbidity and hardness of overflow with use of flocculant compared to antifoam was 99% and 94% respectively. The flotation tests indicated that the reuse of overflow using flocculant is feasible, but not with the use of antifoam. It is estimated industrially an increase of 15% in mass recovery of phosphate concentrate and reuse of  $140\text{m}^3/\text{h}$  of process water. For which it is recommended the replacement of the antifoam by flocculant.

**Keywords:** Phosphate, flocculation, water reuse.

## INTRODUCCIÓN

Una de las principales bases para la sustentabilidad de los procesos minero-metalúrgicos es la de generar el mínimo posible de desperdicios tanto de insumos como de productos por diversos motivos, tales como: costos operacionales, cuidados ambientales, aspectos legales entre otros. El presente trabajo objetiva evaluar la substitución del uso de antiespumante por floculante en el espesador convencional de concentrado fosfático. La selección del floculante se realizó en escala de laboratorio con pruebas de sedimentación discontinua y desempeño de la flotación mineral con uso del sobrenadante con antiespumante y floculante para efectos comparativos, se busca aumentar la recuperación en masa de concentrado fosfático del espesador convencional y mejorar la calidad del agua del sobrenadante para recirculación al proceso de concentración mineral. Se esperan generar mejoras de proce-

so, tales como de tipo ambiental y económica en la cadena productiva.

## PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización de la muestra mineral formada por la alimentación al espesador de concentrado consistió en la determinación de la densidad media por picnómetro, análisis de fluorescencia de rayos x, análisis granulométrico por tamizaje y Cilas para tamaños inferiores a 400# Tyler. Los floculantes evaluados fueron de tipo: aniónico (FlocA1 y FlocA2), catiónico (FlocC1 y FlocC2) y no iónico (FlocN1 y FlocN2). Para la selección del floculante se realizaron pruebas de sedimentación discontinua y espesamiento en probetas de 1000ml con pulpas de 10% de sólidos en masa, las soluciones de floculante tuvieron una concentración de 0,025%M/V, las dosis evaluadas fueron de 10, 20, 30, 40 y 50g/TMS en donde se determinó la velocidad de sedimentación y analizó el porcentaje de sólidos de sus sedimentos, también fue analizado el sobrenadante en parámetros de turbidez, dureza y pH. Las pruebas de flotación fueron realizadas en celda Denver de 3000ml con uso del sobrenadante tratado con floculante y antiespumante mediante procedimiento establecido para mineral fosfático de la operación industrial.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad media del concentrado fosfático que alimenta al espesador convencional fue de 2,69g/cm<sup>3</sup>, determinada a través de tres mediciones conforme se presenta en la Tabla 1. El análisis químico de dicha muestra mineral se presenta en la Tabla 2.

Tabla 1. Densidad del concentrado fosfático de la alimentación al espesador convencional.

Concentrado	Muestra I	Muestra II	Muestra III	Media
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,69	2,70	2,68	2,69

Tabla 2. Análisis químico del concentrado fosfático por fluorescencia de rayos x.

Composición (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	27,73	51,61	1,89	0,73	0,35	0,63	0,16	0,12

Como puede ser observado en la Tabla 2, los principales compuestos presentes en el concentrado son el pentóxido de difósforo y óxido de calcio, también fue evidenciada la presencia en menores cantidades de óxidos de magnesio, dióxido de silicio, óxido férrico entre otros.

La granulometría del concentrado fosfático se realizó por tamizaje entre 65 y 400# Tyler y granulómetro Cilas para la fracción menor 400# Tyler, las Figura 1(a) y 1(b) presentan los respectivos resultados obtenidos.

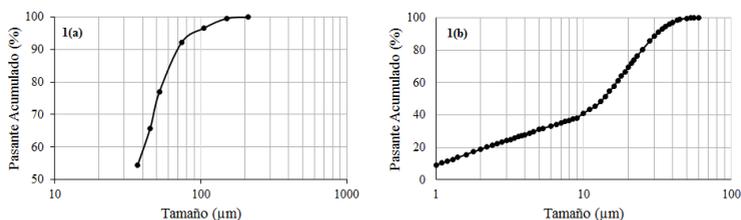


Figura 1. (a) Granulometría superior a 400# Tyler, (b) Granulometría inferior a 400# Tyler.

Se observa en la Figura 1(a) que el 80% pasante del concentrado fosfático posee un tamaño inferior de  $60\mu\text{m}$  y que la fracción de mineral menor a  $37\mu\text{m}$  fue de aproximadamente 55%. En la Figura 1(b) se observa que el 80% pasante tiene un tamaño de  $25\mu\text{m}$ , es decir, el concentrado fosfático contiene una cantidad considerable de partículas muy finas que desfavorecen la velocidad de sedimentación natural y aumentan el consumo de reactivos. La velocidad de sedimentación del concentrado fosfático sin adición de floculante fue de  $0,075\text{cm/s}$ , la Figura 2 presenta los resultados de la velocidad de sedimentación obtenida con el uso de los diferentes tipos y dosis de floculantes.

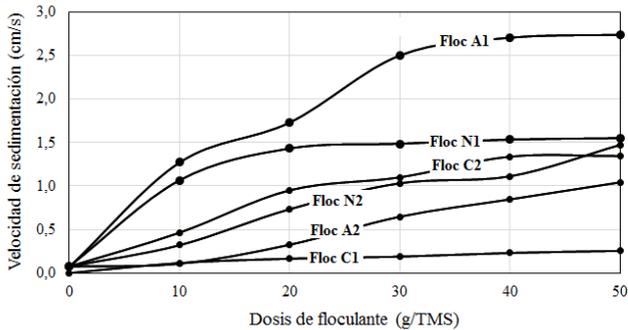


Figura 2. Velocidades de sedimentación versus tipo y dosis de floculantes.

El mejor desempeño lo obtuvo el floculante FlocA1, para una dosis de 30g/TMS se obtuvo una velocidad de sedimentación de 2,50cm/s, es decir, un incremento de 33 veces. En la Figura 3(a) se presenta el porcentaje de sólidos del sedimento para diferentes dosis del floculante FlocA1 y en la Figura 3(b) se presenta la turbidez obtenida del sobrenadante después de 600s de sedimentación discontinua.

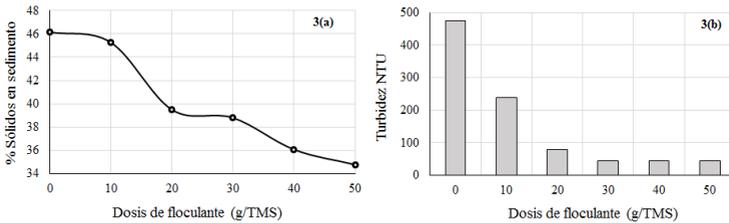


Figura 3. (a) Porcentaje de sólidos del sedimento versus dosis de floculante FlocA1, (b) Grado de turbidez del sobrenadante versus dosis de floculante FlocA1.

En la Figura 3(a) es posible observar que el porcentaje de sólidos en masa fue de 46% sin adición de floculante y para una dosis de 30g/TMS presentó una reducción en torno del 15% por la mayor retención de agua en el sedimento, se espera que dicha diferencia en escala industrial sea menor por la reducción del consumo específico de floculante por tonelada de concentrado, debido al mayor tiempo de residen-

cia y el sistema de rastras presentes en el espesador convencional. A pesar del corto tiempo de sedimentación en laboratorio para la colecta de muestras, se obtuvieron en las mediciones de turbidez resultados favorables, con reducciones en torno del 90%. El pH del sobrenadante con adición de floculante a diferentes dosis presentó una baja variación, siendo que el valor del pH natural del sobrenadante fue de 8,20.

La Tabla 3 presenta el análisis de los sobrenadantes obtenidos después del tratamiento de la alimentación del espesador convencional de concentrado con floculante y antiespumante.

Tabla 3. Análisis del sobrenadante después de tratamiento con floculante y antiespumante.

Agua Sobrenadante	Fosfatos (ppm)	Fluoruros (ppm)	Calcio (ppm)	Magnesio (ppm)	Dureza (ppm)	pH (H <sup>+</sup> )
c/Floculante	3,40	0,25	13,30	4,90	0,50	8,22
c/Antiespumante	28,70	0,30	155	7,50	8,50	9,42

Los resultados indican que el uso de sobrenadante con tratamiento mediante floculación no debe generar problemas en los indicadores de flotación por la baja dureza presentada, a diferencia del uso de antiespumante. Las siguientes Figuras 4(a) y 4(b) presentan los resultados del porcentaje de sólidos en masa obtenidas del espesador convencional de concentrado y las pruebas de flotación mineral en escala de laboratorio con uso de cada sobrenadante obtenido.

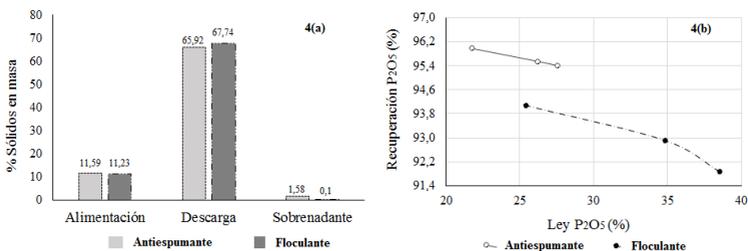


Figura 4. (a) Porcentaje de sólidos en masa del espesador convencional con uso de antiespumante y floculante, (b) Pruebas de flotación en escala de laboratorio con cada sobrenadante.

Conforme la Figura 4(a) se estima una recuperación en masa de concentrado fosfático de aproximadamente un 15%. La Figura 4(b) confirma que la recirculación del sobrenadante mediante el uso del floculante seleccionado es viable debido a que cumple con los requisitos de calidad exigidos para el concentrado fosfático. Los valores de turbidez industrial del sobrenadante con floculante fueron mejores a los obtenidos en laboratorio, menores a 10NTU, debido al mayor tiempo de residencia en el espesador convencional y otras variables.

Las Figuras 5(a) y 5(b) presentan el análisis granulométrico realizado a todos los flujos del espesador convencional de concentrado, es decir, flujos de alimentación, descarga y sobrenadante con utilización de floculante y antiespumante.

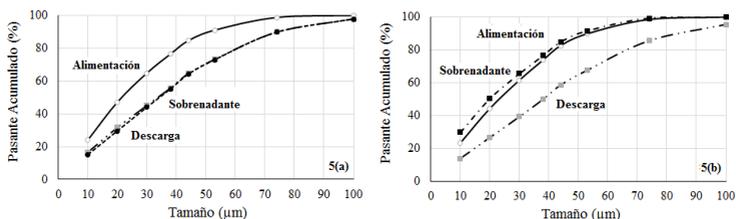


Figura 5. (a) Análisis granulométrico de los flujos del espesador de concentrado con utilización de floculante, (b) Análisis granulométrico de los flujos del espesador de concentrado con utilización de antiespumante.

Como puede ser observado en la Figura 5(a), el uso de floculante favorece de forma significativa la sedimentación de las partículas finas presentes en la alimentación del espesador convencional, la distribución granulométrica en los flujos del sobrenadante y descarga son muy similares, disminuyendo la presencia de partículas de concentrado en el flujo del sobrenadante.

En la Figura 5(b) se presenta la acción del antiespumante, en la cual no se aprecia una distribución granulométrica que favorezca la sedimentación de las partículas finas, lo que genera una mayor probabilidad de pérdidas de concentrado fosfático por el flujo del sobrenadante. El tamaño medio de las partículas ( $d_{50}$ ) presente en el sobre-

nadante con uso de floculante y antiespumante fue en torno de 35 y 20 $\mu$ m respectivamente, es decir, un aumento de aproximadamente un 75% en el tamaño medio de las partículas presentes en el sobrenadante.

## CONCLUSIONES

Mediante el trabajo realizado queda en evidencia que la sustitución del reactivo antiespumante por floculante si es posible y ofrece diversos beneficios en la cadena industrial, principalmente generando una mayor productividad a través del aumento del rendimiento en masa de concentrado fosfático y mejorando la calidad del sobrenadante proveniente del espesador convencional, posibilitando de esta forma su uso en los diversos procesos de concentración mineral, como por ejemplo en la etapa de flotación.

Se espera una reducción considerable del consumo específico de floculante por tonelada alimentada de concentrado, debido al mayor tiempo de residencia que se tiene en el espesador convencional entre otras variables. Se estima un aumento de aproximadamente un 15% en la recuperación en masa de concentrado fosfático, mejoras de la calidad del sobrenadante en parámetros como turbidez y dureza que favorecen el desempeño de la flotación mineral.

Los principales aportes que se esperan a la operación industrial son una mayor eficiencia operacional del espesador convencional de concentrado fosfático y un aumento en los indicadores de reutilización de aguas de proceso que pueden ser superiores al 1Mm<sup>3</sup> anuales, aumentando la sustentabilidad económica y ambiental del proceso minero-metalúrgico.

## REFERENCIAS

1. Bocayer D., Coufort C., Liné A., Do – Luang Z., “Experimental analysis of floc. Size distributions in a 1 – L jar under different hydrodynamic and physicochemical conditions.” Journal of Colloid Interface Science, 2005.

2. Beeson S.A, Poole C. "Recovery of Phosphate Minerals from Silicate and Carbonate Ores Using Selective Flocculation", Beneficiation of phosphates, Society for Mining, metallurgy, and Exploration, Inc. 1999.
3. Yongqiang. L, Ning. L, Xuming. W and Miller.J. "Improved Phosphate Flotation with Nonionic Polymers", Florida Institute of Phosphate Research. 2001.

# Hidrometalurgia y Pirometalurgia

---

Estudio de la reacción de cloración del mineral muscovita con  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$

Study on the chlorination reaction of muscovite ore with  $\text{Cl}_2$  and  $\text{CaCl}_2$

Barbosa L.<sup>1</sup>

Ojeda M.<sup>1</sup>

González J.<sup>1,2</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, INTEQUI-CONICET-UNSL, Almirante Brown 1455, D5700, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), UNCuyo, Padre Jorge Contreras 1300, M5502JMA, Argentina.



## RESUMEN

**E**n la búsqueda de técnicas alternativas para la producción de cloruro de potasio (KCl), se evaluaron cloraciones del mineral muscovita con cloro gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ) y cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) mediante estudios termodinámicos y experimentales. Las composiciones de equilibrio de estos sistemas de reacción se calcularon utilizando el método de minimización de energía libre mediante el software HSC en el rango de temperatura entre 25 y 1000 °C. A partir de estos datos, se realizaron cloraciones pirometalúrgicas isotérmicas de la muscovita con  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$  en atmósferas de cloro/nitrógeno y nitrógeno, respectivamente. Los reactivos y los residuos de estas calcinaciones se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX). La cloración con  $\text{CaCl}_2$  y bajo condiciones de temperatura y tiempo de reacción específicos fue posible la obtención de los productos: KCl,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  y  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , lo cual concordó con el estudio termodinámico realizado. Por otro lado, las fases presentes en el residuo post cloración con  $\text{Cl}_2$  no coincidieron con las predicciones termodinámicas. Se alcanzaron conversiones del  $\text{K}_2\text{O}$  presente en la muscovita a KCl superiores al 90 % utilizando  $\text{CaCl}_2$  y de hasta un 50 % usando  $\text{Cl}_2$ .

**Palabras Clave:** muscovita, extracción, potasio, cloro, cloruro de calcio, pirometalurgia.

## ABSTRACT

In the search for alternative techniques for the production of potassium chloride (KCl), chlorination roastings of the muscovite mineral were evaluated with chlorine ( $\text{Cl}_2$ ) and calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) by thermodynamic and experimental studies. The equilibrium compositions of these reaction systems were calculated using the free energy minimization method and the HSC software in the temperature range between 25 and 1000 °C. Upon attainment of these data, isothermal pyrometallurgical chlorination roastings of muscovite with either  $\text{Cl}_2$  or  $\text{CaCl}_2$  were carried out in chlorine/nitrogen or nitrogen atmospheres, respectively. The reagents and residues of these calcinations were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). The chlorination with  $\text{CaCl}_2$  under specific conditions of

temperature and reaction lead to the products:  $KCl$ ,  $CaAl_2Si_2O_8$  and  $Al_2SiO_5$ , which agreed with the thermodynamic findings. On the other hand, the phases present in the residue after chlorination with  $Cl_2$  did not matched the thermodynamic predictions. Conversions degrees of  $K_2O$  present in muscovite to  $KCl$  over 90% were achieved using  $CaCl_2$  and up to 50% using  $Cl_2$ .

**Keywords:** muscovite, extraction, potassium, chlorine, calcium chloride, pyrometallurgy.

## INTRODUCCIÓN

El mantenimiento de un suministro adecuado de potasio (K) en el suelo es esencial para mantener la producción mundial de alimentos. La FAO proyecta que la demanda mundial de fertilizantes de potasio crecerá un 2,6% de 2014 a 2018 [1] siendo el  $KCl$  el de mayor comercialización. Las reservas minerales de potasio se encuentran en formas de cloruros (silvita), sulfatos (kainita y carnalita) y roca dura (feldespatos potásicos y micas). En Argentina, se han encontrado yacimientos de silvita, feldespatos potásicos y micas. En este contexto, la explotación y el procesamiento de estos minerales para su posterior transformación a  $KCl$  es clave para el futuro de la economía del país. Por lo cual, esta investigación se basa en el diseño de técnicas alternativas para la obtención de  $KCl$  a partir de la mica -muscovita- utilizando procesos pirometalúrgicos de cloración. Para este fin, se evaluaron las reacciones entre la muscovita y dos tipos de agentes clorantes - $Cl_2$  y  $CaCl_2$ - a fin de comparar sus eficiencias en la extracción de K como  $KCl$  mediante estudios termodinámicos y experimentales.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

El mineral muscovita utilizado en esta investigación es proveniente de una pegmatita de la provincia de San Luis, Argentina. La muestra del mineral fue molida en un molino de anillos durante 10 minutos. El análisis por DRX indicó que la muestra está constituida únicamente por el mineral muscovita-2\ITM\RG#1 ( $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ ) (JCPDS 01-089-8918). Para las cloraciones con  $CaCl_2$ , la muestra se mezcló vía mecanoquímica con cloruro de calcio dihidratado (99%, Mallinckrodt Chemical Works) en una relación  $CaCl_2$ /muscovita de

1:2 p/p. Posteriormente, esta mezcla se secó a 200 °C durante 30 min y fue colocada en un desecador. Los gases utilizados en experimentos de cloración fueron cloro (99.50%, Cofil-Argentina) y nitrógeno (99.99%, Air Liquid-Argentina).

## Equipo

Los ensayos isotérmicos de cloración se llevaron a cabo en un tubo horizontal de alúmina (reactor) calefaccionado por un horno eléctrico con controlador de temperatura. El rango de temperatura  $T$  analizado en este estudio fue 700-1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La muestra alojada en un crisol de alúmina sinterizada, se colocó en el interior del tubo de alúmina por varios periodos de tiempo  $t$  (10, 30, 60, 120 y 180 min). La masa de la muestra antes y después de cada experimento se determinó utilizando una balanza analítica (Mettler Toledo AE 240) con una precisión de 0,0001g.

## Procedimiento

1. **Cloración con  $Cl_2$**  Se cargó el crisol con aproximadamente 500 mg de muscovita y se registró esta masa como  $m^i$ . Se encendió el horno y alcanzada la temperatura de trabajo, se deslizó el crisol con la muestra al centro del reactor. Luego, se cerró el circuito con una junta que conecta el reactor con los gases de entrada. Posteriormente, se ingresó  $N_2$  (50 ml/min) manteniéndose la muestra en atmósfera de  $N_2$  por 15 min. Transcurrido este periodo, se ingresó  $Cl_2$  (50 ml/min) para generar una atmósfera  $N_2/Cl_2$  (50/50 v/v). Finalizado el tiempo de reacción  $t$ , se cerró el ingreso de  $Cl_2$  y el reactor se mantuvo en corriente de  $N_2$  para purgar el sistema durante 15 min. Seguidamente, se extrajo la muestra del reactor, se dejó enfriar dentro de un desecador y se determinó su masa ( $m^f$ ). El sólido post cloración se analizó por DRX y después, se lavó con agua destilada a 70 °C bajo agitación magnética durante 1 h y se filtró. El residuo de filtración se secó a 70 °C y el residuo seco obtenido se pesó para determinar el porcentaje de los componentes insolubles; finalmente, se analizó por FRX para obtener el porcentaje de  $K_2O$  residual.

2. **Cloración con  $CaCl_2$**  Se cargó el crisol con 750 mg de la mezcla  $CaCl_2$ /muscovita (250 mg de  $CaCl_2$  y 500 mg de muscovita) ( $m^i$ ). Posteriormente, se siguió el mismo procedimiento descrito para la cloración con  $Cl_2$  pero en esta oportunidad se utilizó una atmósfera

de  $N_2$  (50 ml/min) y a las temperaturas y tiempos de reacción correspondientes. Finalmente, se obtuvo el valor de ( $m'$ ) y el porcentaje de  $K_2O$  residual.

Para los dos tipos de cloración, la conversión de la reacción se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$(mK20i - mK20f) / mK20i * 100 \quad (1)$$

donde

$mK20i$

es la masa inicial de  $K_2O$ , que se obtiene en función del porcentaje de  $K_2O$  en la muscovita y

$mK20f$

la masa final de  $K_2O$ , calculada a partir del porcentaje de  $K_2O$  residual presente en el residuo de cloración.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Análisis termodinámico.** Los cálculos termodinámicos para la reacción de cloración del mineral  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  con  $Cl_2$  y  $CaCl_2$  se realizaron en el rango de temperatura entre 25 y 1000 °C. Para iniciar el cálculo se consideró 1 mol de  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  y 1 mol de agente clorante y se determinó la composición de equilibrio para los sistemas K-Al-Si-O-H-Cl y K-Al-Si-O-H-Ca-Cl en función de la temperatura usando el software HSC Chemistry 5.1 [2] (Figura 1).

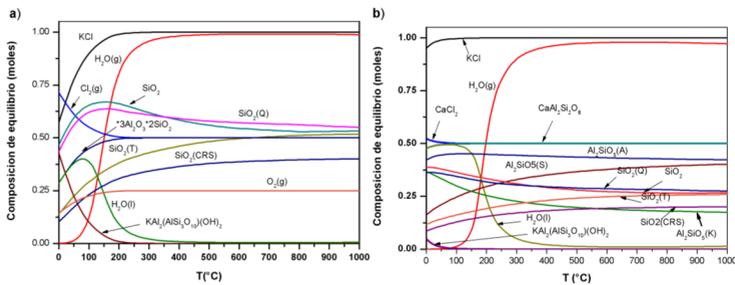
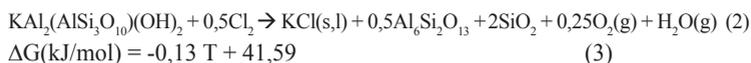


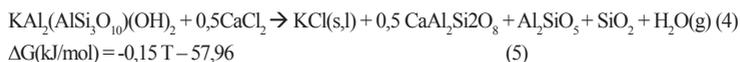
Figura 1. Composición de equilibrio del sistema **a)** sistema K-Al-Si-O-H-Cl y **b)** sistema K-Al-Si-O-H-Ca-Cl.

De acuerdo con estos resultados (Figura 1a), la formación de KCl a partir de la cloración de muscovita con  $\text{Cl}_2$ , es factible en todo el rango de temperatura estudiado y la cantidad máxima de equilibrio es de 1 mol. También se encuentran favorecidas distintas fases de  $\text{SiO}_2$ , tales como cristobalita (CRS), cuarzo (Q) y tridimita (T), alcanzando valores máximos de 0,401; 0,55 y 0,518, respectivamente, a 1000 °C. Asimismo, la presencia de la especie  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mullita) está favorecida en todo el rango de temperatura, alcanzando la composición máxima a partir de los 161 °C. La formación de las fases  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se debe a la deshidroxilación de la muscovita [3]. La predominancia  $\text{O}_2(\text{g})$  se debe a la reacción de cloración del K [4]. La reacción consume 0,5 mol de  $\text{Cl}_2$  y 1 mol de  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . A partir de estos datos, se propuso la siguiente estequiometría:



Asimismo, se determinó la ecuación de la energía libre en función de la temperatura (ecuación 3)[2]. La misma indica que la reacción ocurre a partir de los 319 °C. Para 800, 900 y 1000 °C (temperaturas investigadas en las cloraciones isotérmicas) los valores son: -62,41; -75,41 y -88,41 kJ/mol.

Por otro lado, la Figura 1b muestra que la reacción de cloración del K con  $\text{CaCl}_2$  está favorecida en todo el rango de temperatura investigado. La cantidad máxima de KCl producido es de 1 mol. La especie  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anortita) se mantiene estable en todo el rango de temperatura. También se encuentran favorecidas distintas fases de  $\text{SiO}_2$ ; la fase de sílice y cuarzo se convierten en tridimita y cristobalita a medida que aumenta la temperatura. Además, se encuentran en equilibrio distintas fases de  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  tales como andalucita (A), cianita (C) y sillimanita (S), siendo ésta última la que prevalece a altas temperaturas. La reacción consume 0,5 moles de  $\text{CaCl}_2$ . Considerando estos datos, se pudo deducir la estequiometría de la reacción en estudio:



En este caso, se determinó también la funcionalidad de la energía

libre con la temperatura (ecuación 5)[2]. Al sustituir los valores de temperaturas de 700, 800, 900 °C (rango estudiado para las cloraciones isotérmicas) en la ecuación (5) se obtienen los siguientes valores de  $\Delta G$ : -162,96; -177,96 y -192,96 kJ/mol.

### Cloraciones isotérmicas de muscovita

Para la cloración con  $\text{Cl}_2$ , la conversión fue directamente proporcional al tiempo de reacción. Es decir, el aumento del tiempo de reacción favoreció la conversión. Asimismo, a un tiempo dado, la conversión mejoró debido al incremento de la temperatura, alcanzándose un 50,30 % de conversión en 1000 °C y 60 min (Figura 2a). Por otro lado, utilizando  $\text{CaCl}_2$  se obtuvieron conversiones notablemente superiores, lográndose un 99,90 % de conversión a 900 °C y 60 min (Figura 2b). Cabe destacar que, la temperatura de fusión del  $\text{CaCl}_2$  es 775 °C, por lo que las cloraciones a 800 y 900 °C son reacciones del tipo sólido-líquido. Es decir, que se esperan conversiones elevadas; de acuerdo a Jena et al. la reacción entre un silicato mineral y una sal usada como aditivo se completará cuando la sal esté en estado líquido [5].

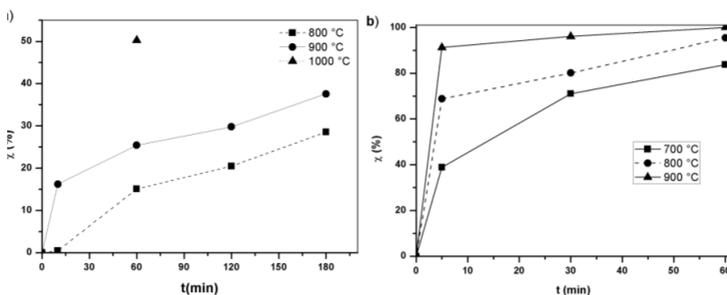


Figura 2. Porcentajes de conversión obtenidos con a)  $\text{Cl}_2$ , y b)  $\text{CaCl}_2$ .

El sólido post calcinación con  $\text{CaCl}_2$  a 900 °C durante 60 min fue analizado por DRX. Este estudio permitió identificar la presencia de las fases cyanita, anortita, KCl y muscovita (Figura 3a), lo cual concordó parcialmente con los cálculos termodinámicos (Ecuación 3) ya que no fue posible detectar el óxido de silicio, por lo cual se sugiere que posiblemente esta especie esté presente en su fase amorfa. Este tipo cloración se atribuye a un proceso de sustitución entre los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , donde los iones  $\text{Cl}^-$  poseen un rol importante [6 y 7]. Cabe

destacar que para el sistema  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ , la fase líquida aparece por debajo de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que pueden ocurrir pérdidas del  $\text{KCl}$  debido a evaporación [8]. Por lo tanto, este tipo de cloración es conveniente realizarlas en sistemas cerrados y/o con tiempos de reacción no superior a los 30 min para evitar que el  $\text{KCl}$  volatilice y poder maximizar su recuperación mediante lixiviación con agua destilada.

Por otro lado, en las cloraciones con  $\text{Cl}_2$  se observó, como tendencia general, la disminución de las intensidades correspondientes a los picos principales de la muscovita (Figura 3b). Este resultado no coincidió con el estudio termodinámico, ya que según el mismo se esperaba la formación de mullita y óxido de silicio (Ecuación 2). Este fenómeno puede atribuirse a la necesidad de utilizar tiempo de reacción más prolongados o bien a que estas fase están en forma amorfa.

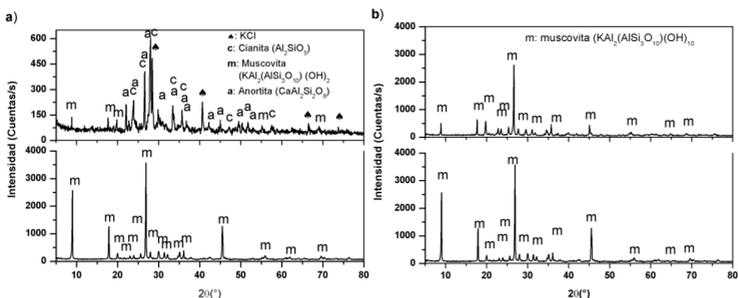


Figura 3. Análisis por DRX de los sólidos post calcinación con a)  $\text{CaCl}_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C}$  y 30 min); y b)  $\text{Cl}_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C}$  y 180 min.)

## CONCLUSIONES

Los ensayos isotérmicos de cloración demostraron termodinámica y experimentalmente que es posible extraer el potasio del mineral muscovita utilizando  $\text{CaCl}_2$  como agente clorante. Desde el punto de aplicación tecnológica, la condición que permitió la separación óptima del  $\text{KCl}$  del residuo de cloración como producto soluble ocurrió mediante la reacción de la muscovita con  $\text{CaCl}_2$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min en atmósfera de nitrógeno. Asimismo, la anortita y la cyanita se obtienen como subproductos de reacción no solubles.

## REFERENCIAS

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

- “World fertilizer trends and outlook to 2018”. Job number I4324. 12-13. 2015.
2. HSC Chemistry for Windows, Version 5.1, Outokumpu Research, Finland 2002.
  3. S. Guggenheim, Y.-H. Chang, A.F. Koster van Groos. “Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies”. *American Mineralogist*. 72, 537-550. 1987.
  4. P. K. Jena and E. A. Brocchi. “Metal extraction through chlorine metallurgy”. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 16, 211-237. 1997.
  5. S.K. Jena, N. Dhawan, D.S. Rao, P.K. Misra, B.K. Mishra, B. Das. “Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite”. *International Journal of Mineral Processing*. 133, 13–22. 2014.
  6. E. Aitta, M. Leskela, L. Lajunen, K. Jyrkas and E. Seppala. “Thermal Treatment of phlogopite and muscovite with calcium and magnesium compounds”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 36, 169-177. 1986.
  7. J. Song, X. Wang, S. Xiao, W. Liu. “Study on extracting potassium from potassium feldspar with molten salt leaching method”. *Advanced Materials Research*. 524-527 1078-1081. 2012.
  8. R. P. Clark and F. W. Reinhardt. “Phase diagrams for the binary systems  $\text{CaCl}_2$ -KCl and  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaCrO}_4$ ”. *Thermochimica Acta*. 12, 309-314. 1975.

Desarrollo del proceso hidrometalurgico  
para la obtención de yellow cake a  
partir de un mineral argentino

development of the hydrometalurgical  
process for the obtaining of yellow  
cake from an argentine ore

Chocron M.  
Díaz V.A., Arias M.J.  
Kinbaum, A.

---

Gerencia Química. GASNA. Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Gral. Paz  
1499; CP: 1650, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.  
[chocron@cnea.gov.ar](mailto:chocron@cnea.gov.ar); [vdiaz@cnea.gov.ar](mailto:vdiaz@cnea.gov.ar); [marias@cnea.gov.ar](mailto:marias@cnea.gov.ar); [alejandrokinaum@cnea.gov.ar](mailto:alejandrokinaum@cnea.gov.ar)



## RESUMEN

**S**e estudió en el DQPIN\* de CNEA, el proceso hidrometalúrgico para la extracción de uranio partiendo desde un mineral que contiene uranio y molibdeno en concentraciones similares.

Se han estudiado diferentes maneras de lograr dicha separación, llegando a obtener un yellow cake de alta pureza mediante la implementación de una lixiviación ácida en tanque agitado seguida de una extracción por solventes, y finalmente una reextracción selectiva en dos etapas donde se obtiene la solución concentrada en uranio con las especificaciones necesarias para ser precipitada.

Este trabajo resume dichos procesos, además, detalla algunos problemas y soluciones hallados durante el estudio del mineral, como ser la formación de emulsiones estables durante la extracción que derivaron en importantes modificaciones del diseño para alcanzar resultados exitosos.

Los principales resultados del trabajo fueron: en la etapa de lixiviación se logró extraer entre un 85-95% de U y 80-90% de Mo, se obtuvieron lixiviados de alrededor de 0,6 relación Mo/U.

En la etapa de extracción por solventes se obtuvo una concentración en fase orgánica de 3500-4000 mg/L de U con relación Mo/U entre 0,15 y 0,6. En la etapa posterior de reextracción selectiva se logró la separación de ambos elementos mediante la implementación de dos operaciones consecutivas donde se utilizaron soluciones de NaCl 0,1M a pH 1 y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1M como agentes reextractantes.

Finalmente la solución obtenida con 18-20g/L de U fue precipitada usando NH<sub>4</sub>OH.

Como conclusión, el desarrollo se considera técnicamente factible y al efecto se presenta un diagrama de operaciones a nivel de ingeniería conceptual.

\*Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares.

**Palabras Clave:** procesamiento de minerales, hidrometalurgia, ura-

nio, molibdeno.

## ABSTRACT

The Hydrometallurgical Process for the uranium extraction from argentine ore, which had U and Mo in similar concentration, was development by DQPIN\* of CNEA.

Different processes have been studied to obtain a high purity yellow cake through the implementation of a acid conventional leaching process, followed by a solvent extraction separation and finally a stripping selective in two steps, where a solution with necessary characteristics for uranium precipitation is obtained.

This work summarizes the processes involved and details some problems and solutions founded during the development, like the stable third phase formation during extraction process, which derived in a design modification.

The main results were: 85-90% of and 80-90% of Mo in the leaching process were extracted, the leaching solution had a relation of Mo/U 0.6. In the solvent extraction step a 3500-4000mg/l of U was concentrated in the organic phase, with a relation of Mo/U 0.15 and 0.6. The separation of both elements U and Mo with two selective stripping steps was achieved. NaCl 0,1M to pH=1 and Na<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> 0,1M solutions were used like stripping agents.

Finally, the solution obtained with 18-20 g/L of U was precipitated with NH<sub>4</sub>OH.

In conclusion, the process developed for the extraction and concentration of U is technically feasible.

\*Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares.

**Keywords:** mineral processing, hydrometallurgy, uranium, molybdenum.

## INTRODUCCIÓN

El siguiente trabajo resume toda la serie de procesos desarrollados a escala laboratorio en la DPQI de Gerencia Química de CNEA para

el tratamiento químico de un mineral específico argentino para la producción de yellow cake, haciendo especial hincapié en los procesos vinculados a la purificación y concentración del mismo.

En la figura 1 se detalla el Flow Sheet del proceso desarrollado.

### **Principales características del mineral en estudio**

El mineral en estudio tiene un contenido de Uranio de alrededor de 1000 mg/kg de U, teniendo una gran heterogeneidad entre las diferentes zonas y capas del yacimiento.

Su principal característica es que posee grandes cantidades de molibdeno asociadas y, en muchos casos, muy similares a las concentraciones de uranio.

### **Descripción de los procesos asociados**

#### **Proceso: Blending**

El blending tiene como finalidad homogeneizar el mineral que ingresa a la planta para su tratamiento, logrando una concentración constante. Para este mineral que es altamente heterogéneo, este paso es de gran importancia.

Además, dadas las características del mineral, se recomienda que se considere también la concentración de molibdeno presente, limitando la relación Mo/U en 0,6.

#### **Proceso: Molienda (Tamaño de partícula de mineral)**

Este proceso no se ha estudiado en nuestro laboratorio. Durante el análisis de este mineral las muestras fueron recibidas molidas desde la regional Mendoza, sin embargo, hay establecidos ciertos parámetros básicos para esta etapa, producto del análisis de la etapa posterior (lixiviación) con dos tipos de mallados: #<20 y #<80.

Finalmente, los parámetros son:

Rango de tamaño de partícula: >0,053 a <0,84 (mm), lo que corresponde a una malla de tamiz <20.

#### **Proceso: Lixiviación Dinámica Global Ácida**

[1] El primer paso para comenzar con los procesos de purificación

y concentración de uranio, es la extracción del mismo desde la fase sólida (mineral) hacia la fase líquida (denominada lixiviado), con el propósito de obtener el elemento de interés en fase acuosa para su posterior tratamiento. -

Se propone el proceso de lixiviación convencional en tanque agitado en medio ácido para este mineral, surgido a raíz de los estudios de laboratorio. Este proceso se realiza utilizando una temperatura de 40°C y un tiempo de residencia aproximado de 8 horas. La solución lixivante es de ácido sulfúrico y se agrega como oxidante, dióxido de manganeso.

Para la corriente 06 – Pulpa los parámetros del sólido son los especificados en el inciso Proceso de Molienda. Este sólido se encuentra formando una pulpa de 56% p/p de sólidos.

Los valores para las corrientes 19 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solución lixivante) y corriente 20 – MnO<sub>2</sub> (oxidante) fueron establecidos en 130 Kg/tn mineral y 15 Kg/tn mineral, respectivamente.

El proceso propuesto requiere del control de ciertas variables para su correcto funcionamiento como ser: pH<=1 y un ORP de entre 400 y 500 mV. Se obtiene una recuperación de U (eficiencia de extracción) > 85%, con una concentración de U presente en el lixiviado de entre 900 y 1200 mg/L, y con una relación Mo/U<= 0,6. Como la lixiviación en medio ácido no es un proceso selectivo, el uranio pasa a la fase acuosa acompañado de todas las impurezas que están presentes en el mineral de origen, por lo que serán necesarias posteriores etapas, utilizando otros procesos, para su purificación. (Ver Figura 1),

### **Proceso: Sedimentación**

[2] El objetivo de esta etapa radica en la separación completa de la solución lixiviada obtenida, de los sólidos de la pulpa.

La presencia de sólidos en el lixiviado es perjudicial para las etapas posteriores de tratamiento. Las partículas sólidas actúan como centros de nucleación y crecimiento de granos, y su presencia aumenta significativamente las probabilidades de precipitación durante las operaciones posteriores que se llevan a cabo en estado líquido.

En planta, la separación sólido – líquido se realiza mediante espe-

sadores, en donde la separación se logra por decantación del sólido. Como el sólido decantado (mineral agotado) siempre va acompañado de solución conteniendo uranio, es necesario agregar etapas de lavado del sólido. La corriente de lavado (corriente 22) y la pulpa proveniente de la etapa de lixiviación fluyen en contracorriente. Por el primer espesador sale el lixiviado libre de sólidos y por el último espesador sale el mineral agotado. A la corriente de lavado se le agrega un producto floculante para mejorar la decantación del sólido. (Ver Figura 1)

Se han realizado ensayos preliminares sobre esta etapa en donde se encontró que el mejor resultado estaba dado por el floculante PAP 3400 (de Link Chemical) variando su concentración entre: 0,1 y 0,05 g/kg. Al finalizar la etapa se espera que la cantidad de sólidos en suspensión no supere el 0,5%, si esto no se alcanza se requerirá la realización de un filtrado adicional.

### **Subproceso Opcional: Filtrado**

Se propone desde la DPQI que la planta disponga de una estación de filtrado, de uso opcional, la cual entrará en operación en el caso que se detecten inconvenientes y desviaciones en los resultados evaluados en la corriente de salida del proceso anterior de sedimentación (corriente 08 – Lixiviado).

Se utiliza para tal fin, filtros de vacío como el filtro de tambor, de disco, horizontal, de cinta o filtros de presión (filtro prensa o de arena).

### **Proceso: Extracción por Solventes [3][4]**

#### **Subproceso: Extracción**

El proceso de extracción por solventes se utiliza con el fin de purificar y separar el uranio del resto de las impurezas presentes en el lixiviado.

En función de los resultados de los estudios realizados para este proceso, el mismo se desarrolla en un sistema de cuatro etapas de agitación-decantación en serie a contracorriente. Cada etapa cuenta con un mezclador y un decantador. En forma global, cada etapa de agitación-decantación tiene una relación de fases Acuoso/Orgánico de 3/1, para lograr la concentración del uranio.

Experimentalmente se encontró que un mayor volumen de fase acuosa respecto de la fase orgánica en el mezclador, daba como resultado fase acuosa continua durante el mezclado, lo que llevaba a la formación de emulsiones estables que representaban un gran inconveniente en el momento de la separación. Los problemas de formación de emulsiones estables fueron resueltos estudiando la manera de invertir la fase continua durante el mezclado.

En los laboratorios de la DPQI se construyó una planta de cuatro etapas a contracorriente continua en pequeña escala donde en el mezclador de cada etapa se agregó un reciclado interno para mantener el caudal neto de fase orgánica por encima del de la fase acuosa, y así lograr un mezclado con fase orgánica continua. Esta solución dio excelentes resultados, la misma fue aplicada para los ensayos siguientes y también puede ser implementada a gran escala.

Respecto del estudio de la conformación y los valores de los parámetros del proceso se ha establecido:

La corriente 30 – Solvente está conformada por Alamine 336 ® de Basf S.A. con una concentración del 0,1 M., Isononanol (YPF S.A.) al 5% v/v, en una matriz de kerosene SolShell 2046 (Shell Co.).

Al final del proceso, luego de tener contacto con el lixiviado, la misma deberá presentar las siguientes características: Una concentración de U de entre 3500 a 4000 mg/L y una relación Mo/U mayor a 0,15 y menor a 0,6. También es posible verificar la salida de la fase acuosa corroborando que haya menos de 15 mg/L de U, si no es así, sería conveniente recircular dicha fase. (Ver Figura 1).

### **Subproceso: Lavado**

El lavado intermedio entre la extracción y la reextracción por solventes puede dividirse en dos líneas según el contenido de Mo presente.

Si la relación Mo/U es mayor a 0,2 pero menor de 0,6, es conveniente realizarle un lavado con solución  $H_2O_2$  1,5%, para la oxidación completa del Mo y de esta manera evitar la precipitación de un complejo formado por el Mo y el extractante en la interfase.

Si la relación Mo/U de la fase orgánica proveniente del proceso

de extracción es menor a 0,2, es posible realizar un lavado con una solución de  $H_2SO_4$  1M, y evitar la adición de  $H_2O_2$  al sistema, disminuyendo el costo de operación.

Estos lavados, en ambos casos, deberían realizarse en tres etapas de agitación-decantación.

### **Subproceso: Reextracción Selectiva**

Luego de la extracción para la purificación del U, se realiza una reextracción con el fin de obtener una solución acuosa concentrada de U para la precipitación final.

Dado que el Mo acompaña al U también durante este proceso, la reextracción se realiza mediante el contacto de la fase orgánica con dos soluciones reextractantes de forma consecutiva.

La primera de ellas es una solución de NaCl 1M a pH1 (este pH es alcanzado por la adición de  $H_2SO_4$ ), con la cual, la mayor parte del U abandona la fase orgánica separándose selectivamente del Mo. Al finalizar esta etapa, la solución orgánica (corriente 35 – solvente cargado con Mo) se contacta con solución de  $Na_2CO_3$  1M para la eliminación del Mo y de cualquier otra impureza restante.

El contacto de la fase orgánica cargada con la solución de NaCl, se da en cuatro etapas de agitación-decantación en contracorriente con una relación de fases A/O = 1/7. Luego de esto, se obtiene una solución acuosa con una concentración de U de entre 18000 a 20000mg/L, con una relación Mo/U  $\leq$  0,005, debido a las características selectivas del proceso.

Luego de la primera etapa con NaCl, la fase orgánica (sin U, pero aún con Mo) sigue camino hacia la segunda etapa de reextracción con  $Na_2CO_3$ , este proceso se lleva a cabo en dos etapas de agitación-decantación con una relación A/O de 1/5. Se espera que al finalizar esta etapa, la fase orgánica presente un valor de concentración de Mo menor a 10 mg/L.

### **Proceso: Precipitación**

[4] [5] [6] Este último paso se lleva a cabo utilizando amoniaco, o en fase acuosa, hidróxido de amonio. El proceso de precipitación

involucra una reacción química de neutralización exotérmica que genera gran cantidad de calor, así mismo, el aumento de temperatura favorece la formación de un sólido con características físicas altamente favorables para su posterior filtrado y manejo y también favorece la selectividad del uranio frente al molibdeno. Dado esto, se especifica realizar la precipitación manteniendo una temperatura del sistema alrededor de los 55 °C, aprovechando el calor liberado por la reacción.

La solución a precipitar es la proveniente de la fase de reextracción selectiva con NaCl (corriente 12 – Solución acuosa cargada con U). Este proceso tiene un consumo de base de 210 ml/L de solución a precipitar. (Ver Figura 1).

El resultado final de este proceso será un precipitado cuyo contenido de U sea mayor a 70% m/m, una concentración de Mo menor a 0,6 % m/m y una recuperación de U de al menos 98%.

## CONCLUSIONES

Es técnicamente factible la extracción del U desde el mineral en estudio. A partir de los resultados experimentales obtenidos se pudieron proponer valores para las diferentes variables de los procesos, así como diferentes sugerencias para la operación de los mismos.

Los principales resultados del trabajo fueron: en la etapa de lixiviación se logró extraer entre un 85-95% de U y 80-90% de Mo, se obtuvieron lixiviados de alrededor de 0,6 relación Mo/U.

En la etapa de extracción por solventes se obtuvo una concentración en fase orgánica de 3500-4000 mg/L. de U con relación Mo/U entre 0,15 y 0,6. En la etapa posterior de reextracción selectiva se logró la separación de ambos elementos mediante la implementación de dos operaciones consecutivas donde se utilizaron soluciones de NaCl 0,1M a pH 1 y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1M. como agentes reextractantes.

Finalmente la solución obtenida con 18-20g/L de U fue precipitada usando NH<sub>4</sub>OH

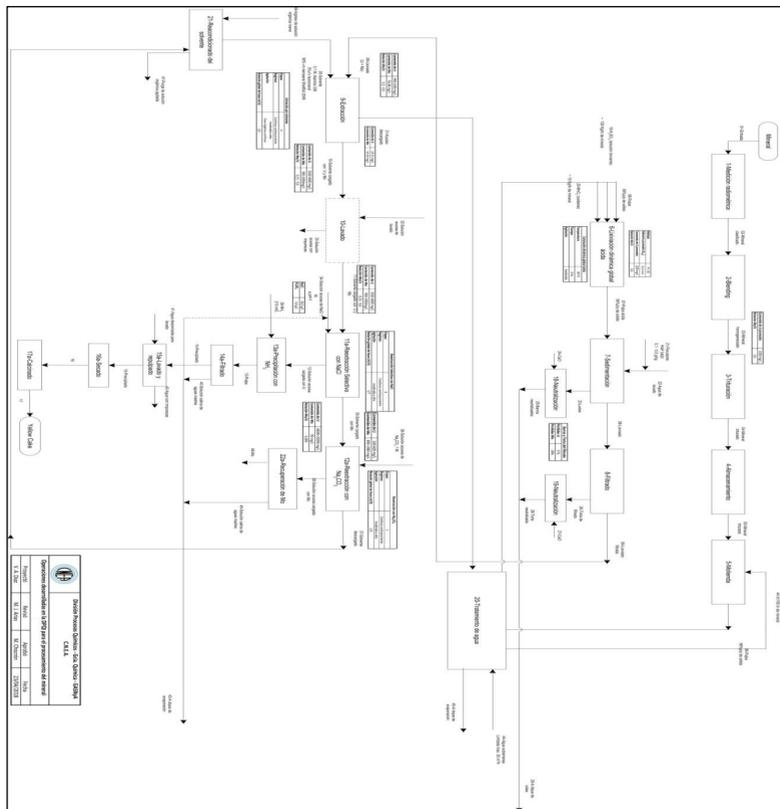


Figura 1. Flow Sheet .

**REFERENCIAS**

1. Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1997. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Elsevier, Amsterdam.
2. Perry's chemical engineers' handbook. — 7th ed. 1999. Chapter 18. Liquid-Solid operations and Equipment.
3. Ritcey, G.M. & Ashbrook, A.W., (1979) Solvent Extraction, Principles and Applications to *Process Metallurgy—Part II*. Elsevier Scientific Publishing Co., p. 1.

4. Merritt, Robert C., The Extractive Metallurgy of Uranium, Colorado School of Mines Research Institute". U.S. Atomic Energy Commission. 1971
5. B. Narasimha Murty, Palanki Balakrishna, R.B. Yadav, C. Ganguly, 2000. Influence of teperature of precipitation on agglomeration and other poder characteristics of ammonium diuranate. Nuclear Fuel Complex, Special Materials Plant, Hyderabad 500 062, India.
6. R. Gupta, V.M. Pandey, 2003. Study of an improved technique for precipitation of uranium from eluted solution. Uranium Corporation of India Limited. India.

Purificación de uranio mediante  
extracción por solventes a partir de  
biolixiviados

Uranium purification through solvent  
extraction from biological leaching

Patricia Díaz<sup>3</sup>  
Mauricio Chocrón<sup>1</sup>  
Daniela E. Camporotondi<sup>2</sup>  
María Jimena Arias<sup>1\*</sup>

---

<sup>1</sup>Gerencia Química.GASNA.Comisión Nacional de Energía Atómica. Av.Gral. Paz 1499. San Martín, Pcia.de Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Aplicaciones Agropecuarias, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Presbítero González y Aragón 15, Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Carrera de Especialización en Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear, Instituto Sábato, Argentina.



## RESUMEN

**E**n el presente trabajo se estudia la purificación del uranio proveniente del proceso de biolixiviado de colas de mineral mediante el proceso de extracción por solventes implementando aminas terciarias. El mineral estudiado contiene concentraciones similares de Uranio y Molibdeno. Se estudió la incorporación del biolixiviado a la corriente de lixiviado químico proveniente de la lixiviación convencional ácida del mineral, en distintas proporciones.

Se realizaron ensayos de extracción por solvente mediante la metodología CSCB (Contactos Simples Consecutivos en Batch), en cuatro etapas, con una relación de fases Orgánico/Acuoso= 1/3.

Para realizar los ensayos, se utilizaron mezclas de lixiviado químico y biolixiviado proveniente de la biolixiviación de las colas de mineral, en proporciones de 10%, 30%, 50% y 100% de biolixiviado.

El mayor rendimiento de extracción de Uranio se alcanza con la mezcla al 50% de biolixiviado (98%). Al trabajar con la mezcla al 10% de biolixiviado se obtiene mayor concentración de Uranio en la fase orgánica pero menor rendimiento de extracción (81%), esto se debe a que el biolixiviado diluye la corriente de lixiviado por su baja concentración de Uranio.

Al trabajar con 100% de biolixiviado, se produce la formación de una tercera fase estable.

La purificación de Uranio utilizando mezclas de lixiviado químico y biolixiviado, por extracción por solventes es factible. Las mezclas más favorables son las que contienen entre un 30 y 10% de biolixiviado.

**Palabras Clave:** hidrometalurgia, extracción por solvente, uranio.

## ABSTRACT

The solvent extraction process with tertiary amines to the purification of Uranium from the minerals tails bioleaching was studied. The argentine uranium ores used had a similar concentration of Uranium and Molybdenum.

The incorporation of bioleaching in different proportion to the leaching stream from acid conventional leaching was analyzed.

Laboratory tests were made with the Consecutive Simple Batch

Contact (CSBC) method which simulates at lab-scale a counter-current multi-stage process, with four stage and phase relationship organic/aqueous = 1/3.

Solution with 10%, 30%, 50% and 100% of bioleaching were used in CSCB tests.

The highest yield of uranium extraction (98%) is reached with the 50% blend of bioleaching. When used the 10% blend of bioleaching, the highest uranium concentration in the organic phase was obtained, but yield extraction was lower (81%), this is because the low uranium concentration in the bioleaching dilutes the leaching stream.

During the extraction with 100% of bioleaching solution the crud formations in the interface was observed.

The uranium extraction from blending of chemical leaching and bioleaching is feasible. The most favorable blending for this process has 10% and 30% of bioleaching.

**Keywords:** hydrometallurgy, solvent extraction, uranium, bioleaching.

## INTRODUCCIÓN

La DPQI\* de la CNEA desarrolló un proceso hidrometalúrgico para la obtención de uranio a partir de un mineral argentino, la principal característica del mineral estudiado es la presencia de molibdeno en concentraciones similares a la del uranio.

El proceso hidrometalúrgico desarrollado tiene como etapas principales la lixiviación química convencional en medio ácido y su posterior purificación mediante extracción por solventes. La lixiviación química convencional permite obtener rendimientos entre el 80-90%, quedando entre el 10-20% del uranio en las colas de mineral, el cual es de interés su recuperación por motivos económicos y ambientales.

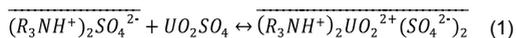
La biolixiviación consiste en la solubilización de un determinado metal bajo la acción directa o indirecta de microorganismos. Entre sus características podemos mencionar: mejor eficiencia de extracción en minerales de baja ley, disminución en el costo de producción, y disminución del uso de grandes cantidades de ácido. Por lo que es un proceso factible para la recuperación del uranio en las colas de mineral.

Por tal motivo se llevaron a cabo una serie de ensayos estudiando la factibilidad de la recuperación de uranio en las colas de mineral a

partir de la biolixiviación. En la biolixiviación, se emplea un medio de cultivo con inóculos de *Acidithiobacillusferrooxidans* y *Acidithiobacillusthiooxidans*, agua acidificada y solución ácida lixiviada luego de haber sido extraído el U y Mo en la etapa de purificación (lixiviado agotado).

Con el objetivo de optimizar el proceso ya estudiado y elevar el rendimiento de la producción de uranio, se estudió la posibilidad de introducir el biolixiviado obtenido de las colas de mineral en el proceso convencional establecido para su purificación, el cual consiste en la purificación mediante la extracción por solventes, utilizando un extractante (amina terciaria) selectivo hacia el uranio.

En dicho proceso se produce un intercambio aniónico líquido, entre el complejo metálico aniónico presente en la fase acuosa y el ión sulfato presente en el compuesto aminado orgánico, logrando pasar el uranio a la fase orgánica (ecuación 1). El compuesto aminado forma el par Iónico o sal ( $R_3NH^+L^-$ ) donde R representa a un grupo carbonado de cadena larga. Dicha sal de amina es altamente soluble en fase orgánica, como ser kerosene, y prácticamente insoluble en fase acuosa. El intercambio se produce en la interface o en la fase acuosa donde hay una baja concentración de amina disuelta [1].



\*DPQI: División de Procesos Químicos e Ingeniería.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Características de las fases

Las soluciones empleadas en los ensayos para la fase acuosa son mezclas de lixiviados resultantes del proceso de lixiviación ácida convencional del mineral y de soluciones lixiviadas proveniente del proceso de biolixiviado de las colas de dicho mineral.

Las soluciones son previamente filtradas para la eliminación de sólidos y para ello se utiliza un sistema de vacío y papel de filtro 595 S&S.

Posteriormente las soluciones se mezclan en distintas proporciones, para obtener soluciones de 10%, 30%, 50% y 100% de biolixiviado, Tabla 1.

La composición de la fase orgánica fue de, 0,1 M. Alamine® 336

como extractante, 5% v/v isononanol como modificador en kerosene (SolShell 2046\_AR) como diluyente.

Previo a los ensayos la fase orgánica fue pre-acondicionada para su protonación, dicho proceso consistió en contactar la fase orgánica con una solución de ácido sulfúrico a pH=1. En este proceso la amina extrae el ácido de la solución acuosa para formar la sal de amina o el par iónico polar (R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>L<sup>-</sup>) en la fase orgánica (ecuación 2), el cual es capaz de interactuar con la especie metal [1].

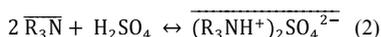


Tabla 1: Concentraciones de uranio y molibdeno

Corriente	[U] (mg/L)	[Mo] (mg/L)
Lixiviado convencional	1473,13	679,24
Bioliixiviado (100%)	27,73	21,18
Bioliixiviado 50 % + Lixiviado convencional 50 %	714,94	328,01
Bioliixiviado 30 % + Lixiviado convencional 70 %	1062,09	501,30
Bioliixiviado 10 % + Lixiviado convencional 90 %	1394,25	680,59
Bioliixiviado* 30 % + Lixiviado convencional 70 %	890,00	118,00

\*Bioliixiviado proveniente del ensayo de bioliixiviación utilizando “lixiviado agotado”

### Metodologías Experimentales

Se implementó la metodología CSCB (Contactos Simples Consecutivos en Batch) para la realización de los ensayos de extracción.

La metodología CSCB [3] 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 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 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 sistema de extracción de uranio se construye para cuatro etapas, con una relación de fases orgánico/acuoso igual a 1/3 ( $O/A=1/3$ ). El número de etapas y relación de fases óptima se determinó mediante el método gráfico de McCabe-Thiele en función de las isothermas obtenidas en un estudio previo [2].

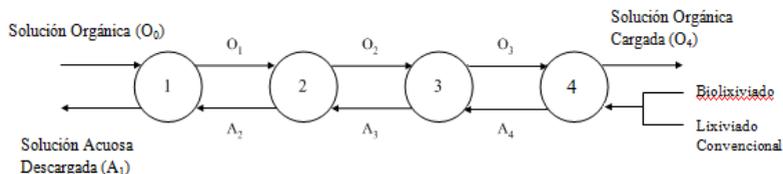


Figura 1: Esquema CSCB de 4-etapas en contracorriente

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron cinco ensayos variando el porcentaje de biolixiviado en la solución acuosa de entrada. Tanto el tiempo de agitación como la velocidad de agitación fueron constantes (90 segundos de agitación y una velocidad de 723 rpm).

En todos los ensayos se observó que la fase continua fue la acuosa. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2: Condiciones y resultados de los ensayos de CSCB de extracción.

Ensayo N°	Fase Acuosa	Fase Orgánica Cargada			R(O/A)	Solución Acuosa Descargada			Extracción	
		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U	%U	%Mo
1	50 % lixiviado + 50 % biolixiviado	2.102	822,36	0,39	1/3	14,17	53,89	3,80	98,0	83,6
2	70% lixiviado + 30 % biolixiviado	3.186	1.504	0,47	1/3	352,2	157,4	0,45	66,8	68,6
3	90 % lixiviado + 10 % biolixiviado	3.387	1.485	0,44	1/3	265,2	185,7	0,70	80,98	72,7
4	100 % biolixiviado	53,67	58,08	1,08	1/3	9,84	1,82	0,18	64,5	91,4
5	70% lixiviado + 30 % biolixiviado*	2.670	334,26	0,13	1/3	0,04	6,58	153	99,9	94,4

\*Biolixiviado proveniente del ensayo de biolixiviación utilizando "lixiviado agotado"

El mayor porcentaje de extracción se alcanza con 50 % de biolixiviado seguido del empleo de 10 % de biolixiviado, a pesar del elevado rendimiento con 50 % de biolixiviado, en las condiciones en que se emplean 10 % y 30 % de biolixiviado se obtiene mayor concentración de uranio en la fase orgánica, figura 1. Esto se debe a que el biolixiviado al mezclarse con el lixiviado convencional diluye dicha corriente por poseer baja concentración de U.

Con respecto al molibdeno, se obtiene un mayor porcentaje de extracción trabajando con 100 % de biolixiviado aunque la extracción del uranio no se ve muy favorecida.

En el ensayo realizado con el biolixiviado proveniente de la biolixiviación reutilizando la corriente de “lixiviado agotado”, se decidió trabajar con la composición 90% de lixiviado y 10% de biolixiviado, se obtuvo un elevado porcentaje de extracción para el uranio como para, similar a lo alcanzado con el 50%. La extracción del molibdeno también se vio favorecida, alcanzando una extracción superior a la obtenida al trabajar con 100% de biolixiviado.

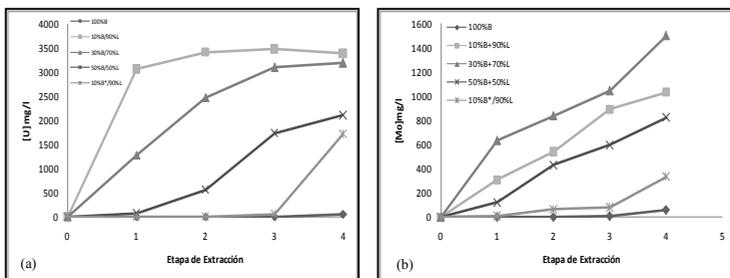


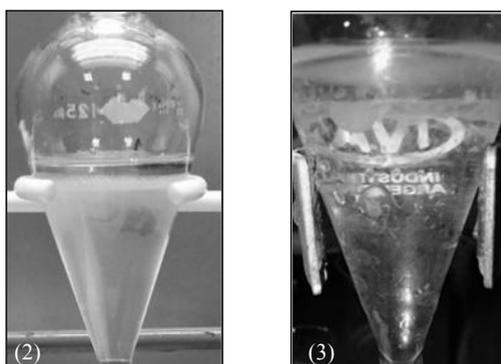
Figura 1: Concentración de U (a) y concentración de Mo (b) en fase orgánica.

Al trabajar con 30% de biolixiviado en solución se observa formación de tercera fase o emulsión semiestable, figura 2, la cual se puede eliminar modificando el comportamiento del sistema con respecto a la fase continua. Si se mantiene continua la fase orgánica, se reduce la tendencia a la formación de emulsión, para ello se debe contar con un sistema que tenga un elevado reciclo de solvente que asegure la fase orgánica continua. En el laboratorio la continuidad de la fase orgánica podría lograrse mediante el agregado de la fase acuosa en forma de goteo sobre la fase orgánica mientras se está agitando [3].

Durante la extracción con 100% de biolixiviado se produjo la for-

mación crud en la interface orgánica - acuosa del sistema [figura 3]. La presencia del crud no dificultó la realización del ensayo, pero si se observó pérdida de solvente. La formación de emulsiones estables en los sistemas pueden deberse a la presencia de las bacterias y su medio de cultivo y micro-partículas, que no fueron eliminadas durante la filtración. Una de las posibles soluciones para la eliminación del crud formado es el agregado de reactivos químicos (Ej. Ácido sulfúrico).

En el ensayo realizado con el biolixiviado proveniente de la biolixiviación reutilizando la corriente de “lixiviado agotado”, no se observó formación de tercera fase ni crud.



Figuras 2 y 3: Formación de emulsión semiestable en 30% de biolixiviado (2) y Formación de crud en 100% biolixiviado (3)

## CONCLUSIONES

La purificación de uranio y molibdeno mediante extracción por solventes es posible empleando mezcla de lixiviado químico y biológico. Las proporciones que resultan más convenientes son las que contienen 30 % y 10 % de biolixiviado, en el primer caso se logra una alta concentración de uranio y molibdeno sin formación de tercera fase, a pesar de su bajo porcentaje de extracción, mientras que en el segundo, se alcanza la mayor concentración de uranio en la fase orgánica (3387mg/l). Sin embargo en esta última se observa la formación de una emulsión en el sistema, la misma puede revertirse haciendo que la fase continua sea la orgánica mediante la recirculación de fase orgánica al sistema.

Los mayor porcentajes de extracción se logra con la mezcla al 50%

de biolixiviado (98%) y con la mezcla al 10% de biolixiviado utilizando lixiviado agotado, pero la concentración de U alcanzada en la fase orgánica es menor debido a su baja concentración en las mezclas.

Al trabajar con 100% de biolixiviado se observa la formación de crud en la interface, el cual queda adherido a las paredes provocando pérdida de fase orgánica.

## **AGRADECIMIENTOS**

A los representantes de BASF-TheChemicalCompany y Shell Chemical Co. en Argentina por la provisión de muestras.

## **REFERENCIAS**

1. Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., "Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy—Part I", Elsevier Scientific Publishing Co., Canada, 31-32, 208-209, (1979).
2. 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).
3. Chocrón M., Arias M. J., Díaz V. A., Avato A. M., "Solución al Problema de Formación de Emulsiones Estables Durante el Proceso de Extracción por Solventes de Uranio con Aminas Terciarias". PIPP 2013.
4. R. Merritt. "The Extractive Metallurgy of Uranium. Colorado School of Mines Research Institute". U.S. Atomic Energy Commission, pp 199-201. 1971

# Extracción de níquel a partir de baterías agotadas de ni-mh por vía hidrometalúrgica

## Nickel extraction from spent ni-mh batteries via hydrometallurgy

Daiana M. Navarrete<sup>1</sup>  
Marcelo R. Esquivel<sup>2/3</sup>  
Mario H. Rodríguez<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), FCEN-UNCuyo, Padre Contreras 1300, C.P. 5500. Parque General, San Martín, Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, (CNEA - CONICET), Avenida Bustillo km 9,5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.

<sup>3</sup>UNCo Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

Contacto: daiananavarrete01@gmail.com



## RESUMEN

**E**l incremento tanto en la producción de aparatos electrónicos portátiles como en las prestaciones de los mismos conducen, por un lado, a un aumento en el consumo de baterías y por el otro al agotamiento rápido de dichos dispositivos de reserva de carga. De este modo, dichas situaciones aumentan la generación de residuos electrónicos.

Las baterías Ni-MH son una fuente importante de materiales, entre ellos metales, que pueden recuperarse. Por esta razón, es que en este trabajo se estudió el efecto de las variables operativas, concentración de agentes lixiviantes y reductor, tiempo y temperatura de reacción, sobre la velocidad de reacción de disolución del contenido catódico de las baterías Ni-MH, utilizando como agente lixiviante ácido acético ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) en medio reductor ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), con la finalidad de desarrollar un proceso alternativo a los existentes, con ventajas económicas y ambientales. Los resultados obtenidos indican que el incremento en las concentraciones de  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , del tiempo y de la temperatura de lixiviación aumentan la disolución del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  contenido en los cátodos de las baterías Ni-MH. Las condiciones óptimas para obtener el 83% de disolución de la muestra, fueron:  $75^\circ\text{C}$ , 30 minutos;  $\text{H}_3\text{CCOOH}$ , 6% (v/v) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6% (v/v).

**Palabras Claves:** níquel, baterías Ni-MH, extracción, hidrometalurgia

## ABSTRACT

The increase as much in the production of portable electronic devices as much as in their performance, leads on the one hand to an increase in the consumption of batteries and on the other hand to the more rapid depletion of said reserve charge devices. These situations increase the generation of waste from these devices.

The batteries Ni-MH are an important source of materials, including metals that can be recovered. For this reason, in this work, the effect of the operational parameters time, temperature, concentration of leaching and reducing agents on the dissolution reaction rate of the

cathodic content from Ni-MH batteries was studied, using acetic acid ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) as leaching agent in reducing medium ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), in order to develop an alternative process, to existing ones, with economic and environmental advantages. The results obtained indicate that the increase in concentrations of  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the time and temperature of leaching increase the dissolution of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  contained in the cathodes of Ni-MH batteries. The optimum conditions to obtain 83% dissolution of the sample, were:  $75^\circ\text{C}$ , 30 minutes,  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  6% (v/v) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  6% (v/v).

**Keywords:** nickel, Ni-MH batteries, extraction, hydrometallurgy

## INTRODUCCIÓN

La producción de baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) se ha incrementado en las últimas dos décadas como resultado de un mayor consumo de aparatos eléctricos y electrónicos, su reciente aplicación en vehículos híbridos eléctricos (HEV), y debido al reemplazo que estas baterías han logrado sobre los acumuladores de Ni-Cd, debido principalmente a varias ventajas tecnológicas y ambientales. Sin embargo, el aumento en el consumo de estos dispositivos y su corta vida media genera inconvenientes con la disponibilidad final que se le da a los mismos.

El reciclado de baterías y la recuperación de metales como Ni, no sólo brinda grandes beneficios medioambientales sino que también su interés radica en la reutilización de recursos, teniendo presente además, que el Ni es un metal ampliamente utilizado en el campo de las aleaciones, catalizadores y baterías.

La recuperación de metales desde las baterías Ni-MH ha sido investigada por diferentes vías, tales como la pirometalurgia, rama de la metalurgia extractiva consistente en la obtención y refinación de los metales utilizando calor, como por ejemplo: la calcinación, la tostación, la reducción, la fusión, la volatilización etc. y la hidrometalurgia, proceso por el cual se realiza la extracción en un ambiente acuoso de los metales desde los minerales y/o materiales en los que están contenidos [1].

En la bibliografía se han reportado diferentes trabajos sobre la extracción de níquel a partir de baterías agotadas de Ni-MH mediante procesos hidrometalúrgicos, en los cuales se utilizaba como agentes lixiviantes HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zhang et al. [2,3], Fernandes et al. [4], Tzanetaski et al. [5], Innocenzi et al. [6]).

En este trabajo se estudió el efecto de las variables operativas sobre la velocidad de la reacción de disolución del contenido catódico de las baterías Ni-MH, utilizando como agente lixiviante ácido acético en medio reductor. Con la finalidad de desarrollar un proceso alternativo, a los existentes, con ventajas económicas y ambientales.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Materiales**

Las baterías fueron provistas por la Municipalidad de Godoy Cruz, provincia de Mendoza. Después de la etapa de acopio en el laboratorio, se procedió a la de clasificación, desmantelado manual, separando las distintas partes de las mismas, entre ellas, etiquetas, carcasas (metálica y de plástico) y electrodos. Posteriormente, se separaron los cátodos los cuales fueron molidos, tamizados y homogenizados, para obtener la muestra. La cual luego, fue utilizada para el desarrollo experimental, con un tamaño de partículas menor a 1 mm.

Los agentes lixiviante y reductor fueron ácido acético glacial (marca Douglas) y peróxido de hidrógeno (marca Bio-Pack), al 30% (p/v), ambos de calidad analítica.

### **Caracterización**

Se realizó la caracterización de la muestra catódica mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un difractómetro marca Rigaku, Modelo: D-Max III C, 35 kV y 30 mA, Cu K $\alpha$  y filtro de Ni,  $\lambda = 0,15418$  nm.

### **Procedimiento Experimental**

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor cerrado de 500 mL de capacidad, colocado sobre una plancha calefactora con control de temperatura y velocidad de agitación.

Para el diseño experimental se usó la metodología univariable, la cual permitió evaluar el efecto de los parámetros operativos tales como temperatura, tiempo de reacción, concentraciones de los agentes lixivante ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y reductor ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sobre la velocidad de lixiviación del material catódico. Los rangos de dichas variables operativas estudiadas fueron: temperatura, 25-75°C; tiempo de reacción, 15-120 minutos; concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2-12% (v/v) y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0-8% (v/v).

La reacción de lixiviación propuesta entre  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (material catódico) con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , puede representarse de la siguiente manera:



El seguimiento de la reacción de disolución (conversión porcental) fue calculado empleando la siguiente ecuación:

$$X\% = \left( \frac{m_0 - m}{m_0} \right) 100$$

donde:  $X$  es la conversión,  $m$  es la masa inicial de muestra y  $m$  es la masa remanente de la muestra luego de la reacción.

### Caracterización de la muestra

En el DRX de la Figura 1 se presenta el difractograma de la muestra.

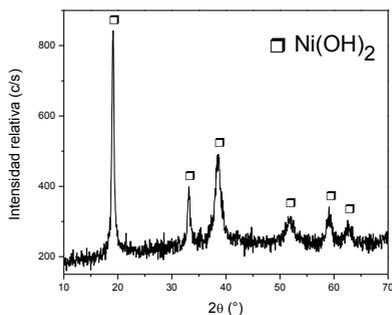


Figura 1: Caracterización de la muestra por DRX

En el DRX de la muestra, Figura 1, se detectó la presencia de un compuesto cristalino correspondiente a hidróxido de níquel (II) (ICDD01-073-1520).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto de la temperatura de reacción

El estudio del efecto de la temperatura de reacción sobre la disolución de la muestra se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 10% (v/v) (triple al valor de concentración estequiométrica calculada con la Ecuación (1)); concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6% (v/v); relación sólido-líquido, 25 g/L; tiempo de reacción, 60 min y velocidad de agitación, 330 rpm. El rango de temperatura a evaluar estuvo comprendido entre 25 y 75°C. Los resultados, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de la muestra catódica

Temperatura (°C)	X (%)
25	58
50	66
75	84

En la Tabla 1 se puede apreciar que la temperatura de reacción tiene un marcado efecto sobre la disolución de la muestra, es decir, el aumento de ésta incrementa significativamente la disolución de la muestra hasta alcanzar un valor máximo del 84%, trabajando a la mayor temperatura estudiada. Este efecto es esperable ya que con el aumento de la temperatura también lo hace la reactividad de los sólidos y la solubilidad de los productos formados. A partir de estos resultados se seleccionó a la temperatura de 75°C, para investigar las restantes variables operativas.

### Efecto del tiempo de reacción

La Tabla 2, muestra los resultados del estudio del tiempo de reacción, estos ensayos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 10% (v/v); concentración

de  $H_2O_2$ , 6% (v/v); velocidad de agitación 330 rpm; relación sólido-líquido de 25 g/L y 75°C. El rango de estudio del tiempo reacción estuvo comprendido entre 15 y 120 minutos.

Tabla 2. Efecto del tiempo sobre la lixiviación de la muestra catódica

Tiempo (min)	X (%)
15	80
30	83
60	84
120	85

En la Tabla 2, puede observarse que existe un leve aumento en la disolución de la muestra con el incremento del tiempo de reacción. Si bien la mayor lixiviación de la muestra se consigue a los 120 min de reacción, valores importantes de disoluciones de la misma, del 83%, se obtienen a 30 min de reacción, es por ello, que este último resultado de tiempo de reacción fue escogido para continuar con los estudios de las demás variables operativas.

### Efecto de la concentración del agente lixivante

El efecto de la concentración del ácido acético sobre la reacción de lixiviación se estudió en un rango desde 2 hasta 12% (v/v). Las demás variables operativas se mantuvieron constantes en los siguientes valores: temperatura, 75°C; tiempo de reacción, 30 min; velocidad de agitación, 330 rpm; concentración de  $H_2O_2$ , 6% (v/v) y relación sólido-líquido, 25 g/L.

Tabla 3. Efecto de la concentración de  $CH_3COOH$  sobre la lixiviación de la muestra catódica

$CH_3COOH$ (%v/v)	X (%)
2	66
6	83
10	83
12	84

En la Tabla 3 se puede apreciar que con el incremento de la concentración de ácido acético también lo hace la disolución de la muestra. Debido a esto se establece como valor óptimo el que corresponde a una concentración de 6% (v/v) de ácido acético.

### Efecto de la concentración del agente reductor

Las condiciones bajo las cuales se realizaron los ensayos, fueron las siguientes: temperatura, 75°C; tiempo de reacción, 30 min; concentración de CH<sub>3</sub>COOH, 6% (v/v); velocidad de agitación, 330 rpm y relación sólido-líquido, 25 g/L. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue evaluada en el rango comprendido entre 0 y 8% (v/v).

Tabla 4. Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la lixiviación de la muestra catódica

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%v/v)	X (%)
0	63
2	81
4	82
6	83
8	82

En la Tabla 4, se puede observar que el aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduce a un leve incremento en la disolución de la muestra. El valor de la máxima lixiviación se obtiene usando peróxido de hidrógeno al 6% (v/v) aunque importantes disoluciones del material catódico se logran a menores concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Además, en la Tabla 4 se observa que el uso de agua oxigenada mejora considerablemente la disolución de la muestra, ello podría ser atribuido a la formación de complejos entre el níquel (II) con el o los reactivos presentes en el medio lixivante.

### Caracterización de los residuos

Algunos residuos fueron caracterizados por DRX en ellos pudo observarse que el contenido de éstos era material catódico sin reaccionar.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten proponer un proceso alternativo, a los existentes, para la disolución del material catódico contenido en las baterías Ni-MH agotadas. Además, el tiempo de reacción y las concentraciones de ácido acético y peróxido de hidrógeno afectan levemente a la disolución de la muestra, mientras que la temperatura tiene un marcado efecto sobre la reacción de lixiviación de ésta. El valor óptimo de disolución del material catódico, del 83%, se logró para las siguientes condiciones: temperatura, 75°C; relación sólido-líquido, 25 g/L; tiempo de reacción, 30 min; velocidad de agitación, 330 rpm y concentraciones de ácido acético y peróxido de hidrógeno, ambas del 6% (v/v).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado de la Universidad Nacional de Cuyo, por el soporte financiero brindado para la ejecución de este trabajo.

## REFERENCIAS

- 1 J. J. Castañeda Bocanegra. “Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado”. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Colombia. 2015.
- 2 P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. Inoue. “Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries”. *Journal of Power Source*. 77, 116-122. 1999.
- 3 P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. Inoue. “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries”. *Hydrometallurgy*. 50, 61-75. 1998.
- 4 A. Fernandes, J.C. Afonso, A. J. B. Dutra. “Separation of nickel (II), cobalt (II) and lanthanides from spent Ni-MH

- batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation”. *Hydrometallurgy*. 133, 37-43. 2013.
- 5 N. Tzanetaski, K. Scott. “Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: dissolution and solvent extraction of metals”. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*. 79, 919-926. 2004.
  - 6 V. Innocenzi, F. Veglio, “Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction”. *Hydrometallurgy*. 129-130, 50-58. 2012.

Cloración: potencialidad de su aplicación para la recuperación de cobalto y manganeso presentes en el cátodo de baterías ion-litio agotadas

Chlorination: potentiality of its application for the recovery of cobalt and manganese present in the cathode of spent lithium-ion batteries

Barrios Torres, O.<sup>1/3</sup>

González, J.<sup>1/2</sup>

Orosco P.<sup>1/3</sup>

Ojeda M.<sup>1/3</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), A. Brown 1455, San Luis, D5700, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), UNCuyo, Padre Jorge Contreras 1300, M5502JMA, Argentina.

<sup>3</sup>Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (FQBF), UNSL, Ejercito de los Andes 950, San Luis, D5700, Argentina.

Contacto: orianabarrios2511@gmail.com



## RESUMEN

La necesidad de minimizar los problemas ambientales generados por el avance tecnológico está conduciendo al desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de residuos contaminantes. La acumulación de baterías agotadas es un ejemplo de esta necesidad, ya que por un lado los metales que contienen pueden afectar al medio ambiente y por otro, estos metales son valiosos a nivel industrial. Por ello la importancia de recuperar los metales contenidos en estos desechos electrónicos.

El objetivo de este trabajo es investigar la cloración de los óxidos puros de cobalto, de manganeso y de una mezcla de los mismos, empleando cloro como reactivo, con la finalidad de aplicar posteriormente esta metodología para la extracción de cobalto y manganeso contenidos en el cátodo de las baterías de ion-litio agotadas. Los experimentos de cloración se realizaron en condiciones no-isotérmicas e isotérmicas, en un analizador termogravimétrico adaptado para operar en atmósferas corrosivas. Se estudió el efecto de la temperatura sobre la cloración de los óxidos antes mencionados. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA). Los resultados experimentales indicaron que la cloración del cobalto se inicia a 450 °C, mientras que la de manganeso a 650 °C, obteniendo extracciones cuantitativas de cobalto a 800 °C y de manganeso a 900 °C. Estos resultados permitirán abordar la extracción de cobalto y manganeso presentes en el cátodo de las baterías de ion-litio agotadas usando esta metodología.

**Palabras Clave:** cloración, óxidos, termogravimetría, difracción de rayos X.

## ABSTRACT

The need to minimize the environmental problems generated by technological progress is leading to the development of new technologies for the treatment of waste. The accumulation of spent batteries

is an example of this need, since on the one hand the metals contained from batteries can affect the environment and on the other hand, these metals are valuable at an industrial level. Therefore, the importance of the recovering of the metals contained in these electronic wastes.

The objective of this work is to investigate the chlorination of pure cobalt, manganese and a mixture of these oxides, using chlorine as reagent agent, in order to apply this methodology for the extraction of cobalt and manganese contained in the cathode of spent lithium-ion batteries. The chlorination assays were carried out in non-isothermal and isothermal conditions using a thermogravimetric analyzer adapted to operate in corrosive atmospheres. The effect of temperature on the chlorination of oxides before mentioned was studied. The reagents and products were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA). The experimental results indicated that cobalt chlorination starts at 450 °C and manganese at 650 °C, obtaining quantitative extractions of cobalt at 800 °C and manganese at 900 °C. These results will allow treating the extraction of cobalt and manganese from the cathode of spent lithium-ion batteries using this methodology.

**Keywords:** chlorination, oxides, thermogravimetry, X-ray diffractometry.

## INTRODUCCIÓN

Las baterías de ion-litio son ampliamente usadas como fuente de energía de aparatos electrónicos (celulares, notebooks, etc). La producción mundial de baterías de ion-litio en el período 2014-2015 fue de 7,76 billones de unidades en el mundo y el principal productor fue China. El cátodo de las baterías ion-litio agotadas contiene litio, cobalto, manganeso y níquel entre otros metales. Estos metales son de alto valor económico y por lo tanto su recuperación es importante. Desde el punto de vista ambiental, los metales que contienen las baterías agotadas pueden afectar negativamente a los suelos y aguas subterráneas, y originar problemas de salud en los seres vivos, cuando son desechados en basureros municipales [1].

Una alternativa atractiva para lograr, a bajo costo, una recuperación importante de los metales contenidos en las baterías agotadas es el empleo del proceso pirometalúrgico de cloración [2]. Se propone la combinación de procesos físicos y químicos propios de la metalurgia extractiva, donde se incluye la cloración como una de las etapas para extraer los metales presentes en el cátodo de las baterías ion litio agotadas [3,4].

Este trabajo presenta los resultados de los ensayos de cloración de óxidos de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), y una mezcla de ambos óxidos empleando gas cloro como reactivo, operando en condiciones no isotérmicas e isotérmicas, y de las caracterizaciones fisicoquímicas de los reactivos, productos y residuos de reacción.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Reactivos

Los reactivos empleados fueron: óxido de cobalto (II, III) y óxido de manganeso (IV), calidad p.a.. La mezcla de óxidos se preparó en una proporción  $\text{Co/Mn} = 6,2$ , de acuerdo a la relación promedio de éstos metales en el cátodo de las baterías de ion litio agotadas comerciales que se están estudiando. Los gases usados fueron: cloro 99,5 %v/v y nitrógeno 99,9 %v/v.

### Equipo

Los ensayos experimentales de cloración se realizaron en un sistema termogravimétrico diseñado para trabajar en atmósferas corrosivas y no corrosivas. El dispositivo está constituido por un reactor tubular de cuarzo el cual está ubicado dentro de un horno eléctrico, equipado con un controlador de temperatura y de un sistema de regulación y control de gases.

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Rigaku Última IV tipo II,  $\text{Cu K}\alpha$ , operado a 30 kV y 20 mA. Las composiciones y las morfologías de los óxidos, de la mezcla y de los residuos de cloración se determinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA) usando un equipo LEO 1450VP, provisto de un espectrómetro disper-

sivo en energía EDAX Génesis 2000.

## Procedimiento

Los ensayos no isotérmicos se llevaron a cabo empleando 0,5 g de muestra para cada experimento, en corriente de 100 mL/min de la mezcla gaseosa  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  (50 %v/v) y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar los 900 °C, registrando la variación de masa en función de la temperatura. En los experimentos isotérmicos la muestra se calcinó en corriente  $\text{N}_2$  a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, hasta alcanzar la temperatura de trabajo deseada. Una vez estabilizada la temperatura, se hizo circular una corriente de 100 mL/min de  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  (50 %v/v). Cuando se alcanzó el tiempo de reacción seleccionado, se irrumpió el paso de  $\text{Cl}_2$  y se purgó el sistema con  $\text{N}_2$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los sólidos reactivos

Las Figuras 1a, 1b y 1c muestran los difractogramas de los sólidos reactivos, los cuales son coincidentes con los patrones de difracción de los óxidos puros de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 065-3103) y de  $\text{MnO}_2$  (JCPDS 065-2821).

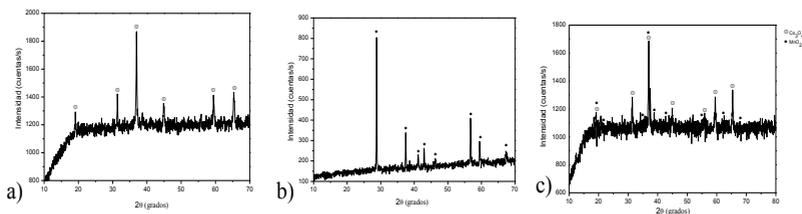


Figura 1. Difractogramas de: a) óxido de cobalto; b) óxido de manganeso; c) mezcla de óxidos.

Las imágenes SEM para cada uno de los reactivos se muestran en las Figuras 2 y 3. En la Figura 2a se observan partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con tamaños de hasta 30  $\mu\text{m}$ , y la magnificación de una partícula del óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figura 2b) muestra que tiene una apariencia rugosa y forma irregular. En la micrografía del  $\text{MnO}_2$  (Figura 3a) se aprecian parti-

culas con tamaño de hasta 100  $\mu\text{m}$ . La Figura 3b muestra una magnificación de una partícula del  $\text{MnO}_2$  la cual presenta caras planas, de apariencia lisa y de forma irregular. La micrografía SEM de la mezcla de óxidos (Figura 4a) revela que las partículas tienen una importante dispersión de tamaño de hasta 100  $\mu\text{m}$ . La Figura 4b muestra una magnificación de dos partículas, las cuales son de forma irregular y presentan apariencia rugosa y lisa, respectivamente. Estas partículas, marcadas con los símbolos de círculo y triángulo (Figura 4b), fueron identificadas mediante EPMA como partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ , respectivamente.

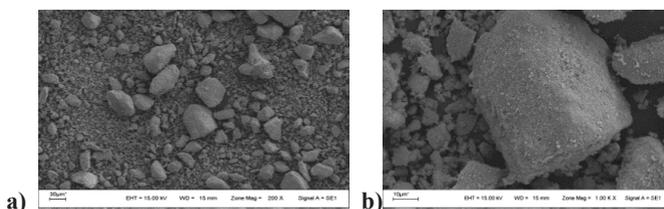


Figura 2. Micrografías SEM de: a) muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; b) partícula de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

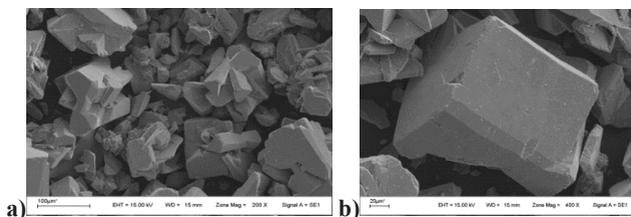


Figura 3. Micrografías SEM de: a) muestra de  $\text{MnO}_2$ ; b) partícula de  $\text{MnO}_2$ .

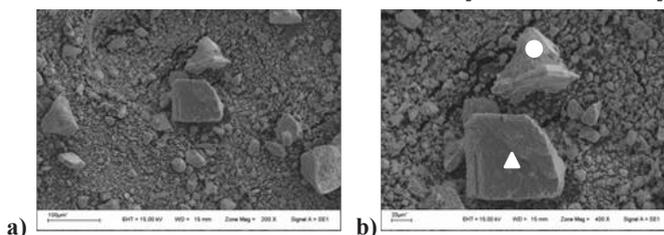


Figura 4. Micrografías SEM de: a) mezcla de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ ; b) partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ .

## Análisis termogravimétrico

El termograma de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en un flujo de  $\text{Cl}_2\text{-N}_2$  (Figura 5a), presenta dos regiones de cambio de masa. La primera región muestra un incremento de masa en el rango comprendido entre 450 y 700 °C que corresponde a la cloración del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La segunda región, en el rango entre 700 y 900 °C, indica una elevada velocidad de pérdida de masa. Este comportamiento se atribuye a la volatilización del  $\text{CoCl}_2$ , que posteriormente condensa a la salida del reactor. La Figura 5b muestra el termograma de  $\text{MnO}_2$ , donde se observan tres regiones de cambio de masa. La primera región revela un incremento de masa en el rango de 650 y 750 °C, que corresponde a la cloración de  $\text{MnO}_2$ . Entre 750 y 800 °C se observa una elevada velocidad de pérdida de masa, debido a la volatilización del  $\text{MnCl}_2$ . Finalmente, entre 850 y 900 °C se observa otra región de pérdida de masa que puede ser atribuido a la cloración del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  seguida de la volatilización del cloruro formado. El  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  probablemente es generado por la descomposición térmica del  $\text{MnO}_2$  [5]. La Figura 5c corresponde al termograma de la mezcla de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ , donde se aprecia dos regiones de cambio de masa. La primera, entre 450 y 750 °C, presenta un incremento significativo de masa, que indica la formación de los  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{MnCl}_2$ . La segunda región comprendida entre 750 y 900 °C, muestra una considerable velocidad de pérdida de masa, que es debida a la volatilización del  $\text{CoCl}_2$  y el  $\text{MnCl}_2$ .

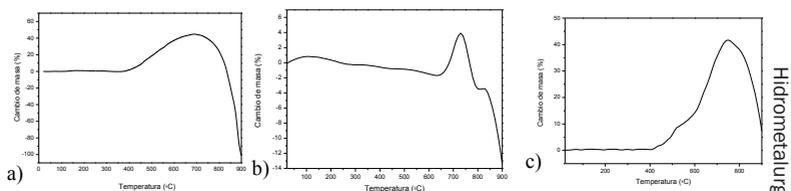


Figura 5. Calcinación en  $\text{Cl}_2\text{-N}_2$  de: a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; b)  $\text{MnO}_2$ ; c) mezcla de óxidos.

## Caracterización de residuos y productos de reacción

La Figura 6a muestra el difractograma de rayos X del residuo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  luego de su calcinación a 800 °C y 60 min. El difractograma

muestra la desaparición de la fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  debido a la interacción de este óxido con el  $\text{Cl}_2$  dando como producto  $\text{CoCl}_2$  (JCPDS 015-0381). Además, a esta temperatura se produce la volatilización del  $\text{CoCl}_2$ , que luego condensa a la salida del reactor como compuesto hidratado,  $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (JCPDS 076-1624). Los difractogramas de los residuos de  $\text{MnO}_2$  clorados a 700 y 800 °C en corriente  $\text{Cl}_2\text{-N}_2$  se presentan en las Figuras 6b y 6c, respectivamente. La Figura 6b muestra picos correspondientes a  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS 065-1123). La presencia del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se debe a la descomposición térmica del  $\text{MnO}_2$ . Además, se observan picos pertenecientes al  $\text{MnCl}_2$  (JCPDS 001-0172) y  $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (JCPDS 070-2424) que son productos de la cloración de  $\text{MnO}_2$ . En la Figura 6c se observa que la fase del  $\text{MnO}_2$  ha desaparecido como consecuencia de la cloración completa de éste óxido, mientras que la fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  aún no ha reaccionado con el cloro. Además, se observan las fases de  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (JCPDS 089-5018) que son productos de cloración de  $\text{MnO}_2$ .

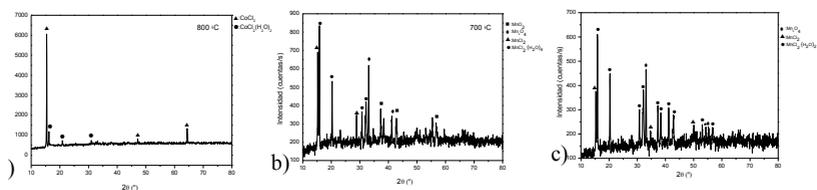


Figura 6. DRX del residuo de cloración de: a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a 800°C; b)  $\text{MnO}_2$  a 700 °C; c)  $\text{MnO}_2$  a 800 °C.

La Figura 7a muestra el difractograma correspondiente al residuo de la mezcla de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$  calcinada a 700 °C y 60 min. El mismo indica la presencia de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la desaparición de la fase del  $\text{MnO}_2$  y la aparición de la fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  producido por la descomposición térmica del  $\text{MnO}_2$ . Además, se observan las fases  $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  y  $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  que son productos de la interacción de esta mezcla de óxidos con el  $\text{Cl}_2$ . En la Figura 7b, se observa el difractograma correspondiente al residuo de la mezcla de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$  calcinada a 800 °C y 60 min. Se observa que, bajo estas condiciones, el  $\text{MnCl}_2$  produ-

cido por la cloración del  $\text{MnO}_2$  ha volatilizado cuantitativamente y el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ha reaccionado en su totalidad con el  $\text{Cl}_2$  generando  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Los residuos de de los experimentos de cloración a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y  $60\text{ min}$  fueron analizadas mediante SEM (Figuras 8a-c). Las micrografías de las partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figura 8a),  $\text{MnO}_2$  (Figura 8b) y de la mezcla de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ , marcadas con los símbolos de círculo y triángulo (Figura 8c), muestran una superficie rugosa y formación de canales, lo que evidencia el ataque del cloro.

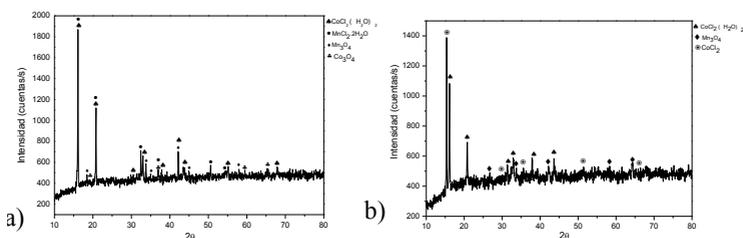


Figura 7. DRX del residuo de cloración de la mezcla de óxidos: a)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ; b)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

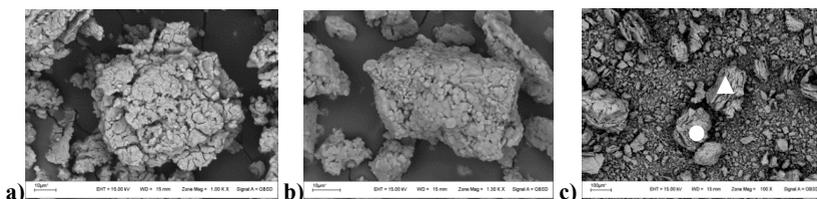


Figura 8. Micrografías SEM de partículas calcinadas en  $\text{Cl}_2\text{-N}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ : a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; b)  $\text{MnO}_2$ ; c) mezcla de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ .

## CONCLUSIONES

Los resultados experimentales indican que las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  y la mezcla de óxidos son cloradas en los intervalos de temperaturas estudiadas. El  $\text{CoCl}_2$  comienza a generarse a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y a  $60\text{ min}$ , mientras que el  $\text{MnCl}_2$  se forma a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Resultados similares se obtuvieron con la cloración de la mezcla de óxidos. La volatilización del  $\text{CoCl}_2$  se inicia a partir de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , y la del  $\text{MnCl}_2$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Estos

productos de la calcinación en atmósfera de  $\text{Cl}_2$  condensan a la salida del reactor. Extracciones cuantitativas se obtuvieron a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  para Co y a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para Mn. Estos resultados nos indican que es factible extraer el Co y el Mn contenidos en las baterías de ion litio agotadas.

## REFERENCIAS

1. A. Boyden, V. Kie Soo, M. Doolan. "The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries". *Procedia CIRP*. 48, 188-193. 2016.
2. T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe. "Development of a recycling process for Li-ion batteries". *Journal of Power Sources*. 207, 173-182. 2012.
3. G. Fouga, G. De Micco, A. E. Bohé. "Chlorination of manganese oxides". *Thermochimica Acta*. 494, 141-146. 2009.
4. T. A. Anufrieva, L. E. Derlyukova. "Reactions of cobalt oxide with chlorine". *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 52, 1840-1843. 2007
5. K. Terayama, M. Ikeda. "Study on Thermal Descomposition of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  by Thermal Analysis". *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 24, 754-758. 1983.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONCyT, CONICET y la UNSL por el soporte financiero brindado.

Metodología de superficie de respuesta aplicada al proceso hidrometalúrgico de extracción de Li y Co desde LIBs usando ácido tartárico y glucosa.

Surface response methodology applied to the extraction hydrometallurgical process of Li and Co from LIBs using tartaric acid and glucose

Barufaldi M. A.  
Pinna E. G.  
Drajlin D. S.  
Suarez, D. S.  
Rodriguez M.

Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UNCuyo, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

Correo electrónico: [mabarufaldi@gmail.com](mailto:mabarufaldi@gmail.com)



## RESUMEN

**E**l consumo creciente de teléfonos móviles contribuye sustancialmente al problema de los desechos electrónicos, generando graves consecuencias en el medio ambiente y en la salud humana. En particular, se estima que en la ciudad de Buenos Aires cada año son descartados 40 millones de pilas y baterías, siendo su gestión y disposición final un inconveniente para las autoridades locales. Por otro lado, estos módulos desechados son una fuente importante de diferentes metales, cuyos contenidos (en peso) son similares o más altos que los encontrados en minerales naturales, con lo cual el reciclaje y la separación de la basura electrónica se han convertido en una importante fuente de ingresos.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, este trabajo tiene como finalidad desarrollar un proceso hidrometalúrgico novedoso y ambientalmente amigable, para la recuperación de litio y cobalto a partir de baterías de ion-litio agotadas (LIBs). En esta investigación se utilizó la metodología de superficie de respuesta con el objetivo de optimizar los parámetros de lixiviación de litio y cobalto, tales como concentraciones de los agentes lixiviantes ( $H_6C_4O_6$ ) y reductor ( $H_{12}C_6O_6$ ) y el tiempo y temperatura de lixiviación, manteniendo fijas la relación sólido-líquido y la velocidad de agitación. Los resultados obtenidos indican que el incremento de la concentración de  $H_6C_4O_6$  y  $H_{12}C_6O_6$ , el tiempo y la temperatura de lixiviación aumentan la disolución del  $LiCoO_2$ . Las condiciones de máxima disolución del óxido de litio y cobalto, fueron: 80°C, 100 minutos,  $H_6C_4O_6$  0,5 M y  $H_{12}C_6O_6$  0,03 M.

**Palabras Clave:** hidrometalurgia, litio, cobalto, LIBs.

## ABSTRACT

The growing consumption of mobile phones contributes substantially to the problem of electronic waste, leading to serious consequences for the environment and human health. In particular, it is estimated that 40 million batteries are discarded every year in Buenos Aires city, and their management and final disposal are an inconven-

nient for local authorities. Nevertheless, these discarded modules are an important reservoir of different metals, whose contents (in weight) are similar or higher than those found in natural minerals, becoming recycling and separation of electronic wastes an important source of income.

According to the above, this work aims to develop a novel and environmentally friendly hydrometallurgical process for the recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs). In this research the response surface methodology was performed with the objective of optimizing lithium and cobalt leaching parameters, such as concentrations of leaching ( $H_6C_4O_6$ ) and reducing ( $H_{12}C_6O_6$ ) agents, and leaching time and temperature, keeping fixed solid-liquid ratio and agitation speed. The obtained results indicate that the increase of  $H_6C_4O_6$  and  $H_{12}C_6O_6$  concentrations, leaching time and temperature, increases the dissolution  $LiCoO_2$ . The conditions of maximum dissolution for lithium and cobalt oxide, were: 80°C, 100 minutes,  $H_6C_4O_6$  0.5 M and  $H_{12}C_6O_6$  0.03 M.

**Keywords:** hydrometallurgy, lithium, cobalt, LIBs.

## INTRODUCCIÓN

Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) contienen materiales considerados tóxicos, siendo riesgosos para la salud y el ambiente, frente a una inadecuada gestión [1,2]. Por este motivo, muchos países han adoptado medidas especiales para disminuir los riesgos; no obstante, Argentina no cuenta con una infraestructura de gestión aunque existen varias instituciones que reciben estos productos, los reciclan y finalmente los donan a ONGs e instituciones educativas [3]. En particular, las LIBs conforman un segmento relativamente pequeño de la basura electrónica mundial, pero a pesar de ello constituyen la corriente de mayor aporte de compuestos con características de peligrosidad. En este contexto, se hace necesario el desarrollo urgente de nuevas tecnologías que siendo amigables con el ambiente permitan mitigar esta acumulación creciente de desechos.

En la bibliografía se reportan varias tecnologías que pueden ser

usadas para la recuperación de materiales a partir de LIBs entre las que destacan los procesos hidrometalúrgicos, a partir de los cuales es posible recuperar algunos o todos los elementos que a continuación se detallan: Cu, Al, Fe, Co, Ni, Mn, C y plásticos [4].

En este trabajo se propone una novedosa vía de recuperación hidrometalúrgica con el objetivo de conocer las mejores condiciones para llevar a cabo la disolución del  $\text{LiCoO}_2$  contenido en cátodos de las LIBs de teléfonos celulares, con la finalidad de desarrollar un proceso alternativo de extracción de Li y Co, económicamente viable y ambientalmente amigable.

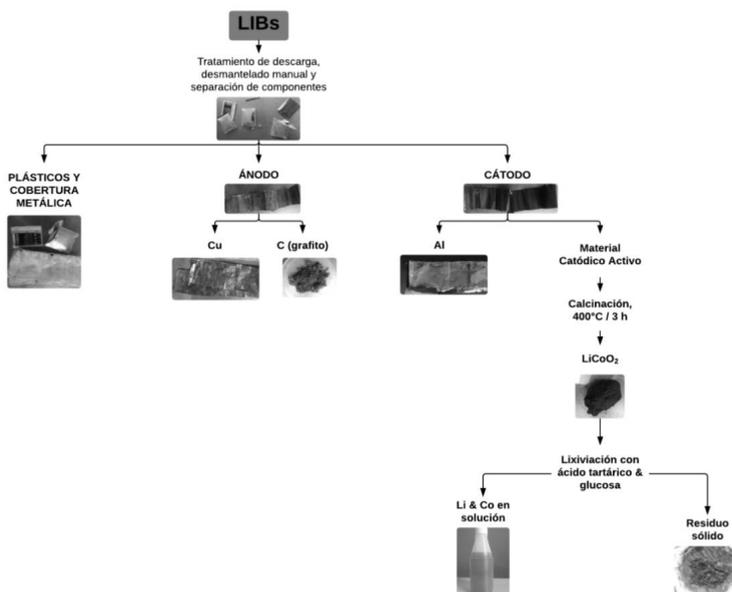
## PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizaron 219 LIBs de teléfonos móviles de varias marcas y modelos provistas por el centro de acopio de la Municipalidad de Godoy Cruz, Mendoza. Las mismas fueron sometidas a un pretratamiento de descarga para evitar la autoignición, posteriormente se desmantelaron de forma manual. Una vez realizada esta etapa, los materiales catódicos y anódicos se separaron de sus respectivas láminas soporte, permitiendo la recuperación de Al y Cu en su forma metálica. Por último, el material catódico activo fue calcinado a  $400^\circ\text{C}$  en una mufla durante 3 horas para eliminar el pegamento y los solventes residuales, Figura 1. Posteriormente la muestra fue caracterizada mediante difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, con radiación  $K\alpha$  del Cu y filtro de Ni,  $\lambda=0,15418$  nm y por microscopía electrónica de barrido (MEB) mediante un microscopio LEO 1450 VP.

El diseño experimental se realizó por la metodología multivariable usando el Software Design-Expert 7.0.0 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, EE. UU.), con la finalidad de optimizar el proceso y realizar un análisis estadístico. Luego de determinadas las condiciones óptimas de disolución del  $\text{LiCoO}_2$  por vía multivariable, estas fueron corroboradas por el método univariable, llevando a cabo experimentos en los puntos cercanos a la zona óptima, usando el mismo procedimiento experimental para cada uno de estos ensayos.

En los ensayos de lixiviación se utilizaron ácido tartárico (AT)

y glucosa (G) como agentes lixiviante y reductor, respectivamente, ambos reactivos de uso alimenticio. Los experimentos se realizaron usando 200 mL de solución de AT y G a una velocidad de agitación de 300 rpm y una relación S:L= 8 g/L de  $\text{LiCoO}_2$ . Las concentraciones de AT y G se variaron de 0,3 a 0,6 M y de 0 a 0,06 M, respectivamente. El rango de temperatura de lixiviación ensayado fue entre 25 y 80°C, usando un baño María. Después de la lixiviación, la solución se filtró y el sólido fue lavado con agua destilada y luego secado en estufa hasta peso constante. El porcentaje de disolución (%D) fue determinado por diferencia de masa.



### Caracterización del óxido mixto de litio y cobalto proveniente de LIBs

En la Figura 2.a se observa el difractograma del material catódico calcinado a 400°C, en esta es posible identificar los picos de  $\text{LiCoO}_2$  (ICDD 01-077-1370). La Figura 2.b muestra una imagen de SEM, en la que la morfología del material catódico se identificó como irregu-

lar con bordes redondeados y bien definidos, presentando diferentes tamaños.

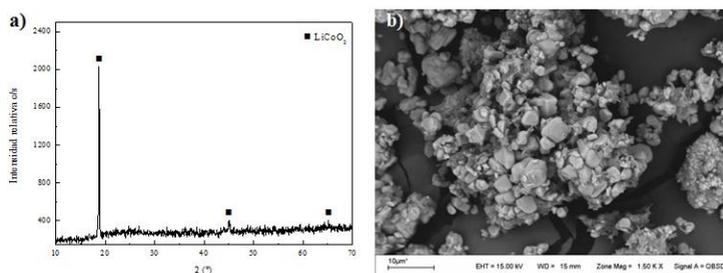


Figura 2: Caracterización del polvo del cátodo por a) DRX y b) MEB

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis multivariable del sistema $\text{LiCoO}_2$ -AT/G

Los resultados del análisis multivariable del sistema  $\text{LiCoO}_2$ -AT/G, mostraron que las condiciones de mayor disolución son: temperatura  $80^\circ\text{C}$ , velocidad de agitación 300 rpm, tiempo de reacción 100 min, relación S:L = 8 g/L y concentraciones de AT y G de 0,5 y 0,03 M, respectivamente. El modelo obtenido de este análisis indicó que el proceso de disolución está fuertemente influenciado por la temperatura, como así también por el conjunto tiempo-concentración de agente lixiviante y por el conjunto tiempo-temperatura. Sin embargo, esto sólo se cumple en un rango acotado de dichos parámetros operativo, debido a que a intervalos más amplios de los mismos, se dificulta la medida de la respuesta de estas variables operativas de forma confiable, a causa de la aparición de precipitados generados por la reacción entre  $\text{LiCoO}_2$ -AT/G. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 3. Además, se llevó a cabo un estudio univariable alrededor de los valores de mayor porcentaje de disolución (%D) obtenidos por el método multivariable, con la finalidad de corroborar los resultados de este último.

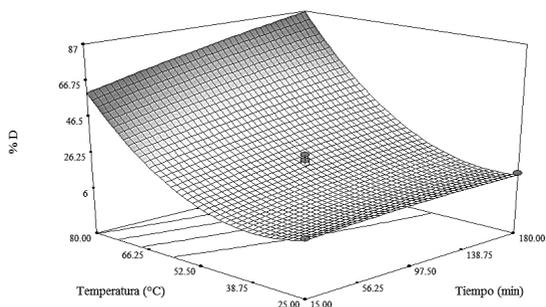


Figura 3. Efecto de la temperatura y el tiempo en el % D de  $\text{LiCoO}_2$ , usando AT y G.

## Análisis univariable del sistema $\text{LiCoO}_2$ -AT/G

### Efecto del tiempo de lixiviación

El efecto del tiempo en la eficacia de disolución se investigó entre 60 y 150 minutos manteniendo constantes los siguientes parámetros: relación S:L, 8 g/L; temperatura, 80°C; velocidad de agitación, 300 rpm; concentración AT 0,5 M y G 0,03 M. Los resultados se muestran en la Figura 4; en ellos se puede observar que el %D del material catódico aumenta levemente con el tiempo de lixiviación, de 72 a 73%. A partir de ello, se seleccionó 100 minutos como tiempo óptimo de lixiviación.

### Efecto de la concentración de ácido tartárico

Los experimentos de lixiviación se realizaron utilizando soluciones de AT a concentraciones que variaron de 0,3 a 0,6 M durante 100 min con 0,03 M de G y una relación S/L=8 g/L de  $\text{LiCoO}_2$  a 80°C como se observa en la Figura 5. Los resultados obtenidos muestran que el %D se incrementa rápidamente a 72% con el aumento de concentración de AT a 0,5 M. Luego, un aumento adicional en la concentración de ácido desde 0,5 a 0,6 M, disminuyó levemente el %D del material catódico en comparación con las soluciones más diluidas de AT en presencia del agente reductor. Esto se comprobó por la aparición de un precipitado rosado producto de la reacción.

### Efecto de la concentración de glucosa

El efecto de la concentración de G sobre la disolución del material catódico de las LIBs, por AT 0,5 M, se estudió en el rango de 0 a 0,06 M, Figura 6. Los resultados obtenidos muestran que el aumento en la concentración de G, hasta 0,03 M afecta levemente el %D. Luego, el %D, disminuye bruscamente hasta un valor del 20%, esta disminución se puede explicar a partir de la formación de precipitados de color rosado.

### Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura sobre la disolución de material catódico de las LIBs fue realizado en el rango entre 70 y 90°C, los otros parámetros de operativos se mantuvieron constantes en los siguientes valores: AT, 0,5 M; relación S:L, 8 g/L; velocidad de agitación, 300 rpm; concentración G, 0,03 M, tiempo de reacción, 100 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7. En ésta puede observarse que el %D alcanza su máximo valor, del 72%, a los 80°C y luego decae rápidamente al 36%. Esta disminución es debida a la formación de producto sólido de color rosado con lo cual, los datos obtenidos ilustran que la eficiencia de la lixiviación se ve afectada significativamente por la temperatura.

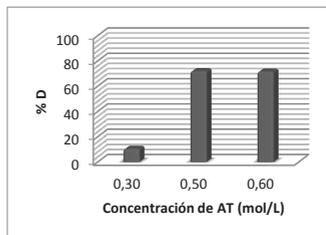
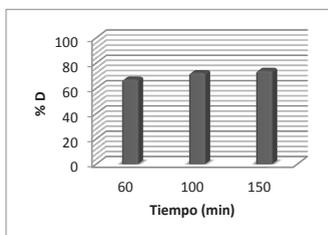


Figura 4. Efecto del tiempo de lixiviación Figura 5. Efecto de la concentración de AT.

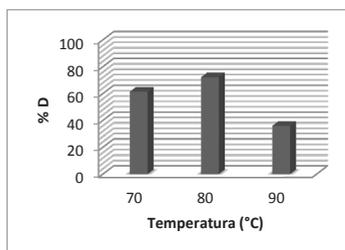
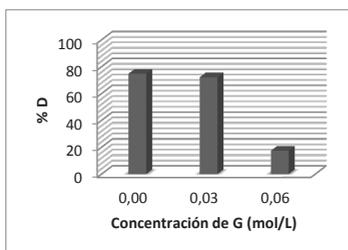


Figura 6. Efecto de la concentración de G. Figura 7. Efecto de la temperatura de reacción.

### Efecto de la relación S:L

El efecto de la relación S:L del  $\text{LiCoO}_2$  sobre el %D se estudió usando solución de AT 0,5 M y 0,03 M de G, para un tiempo de reacción de 100 min y 80°C, Figura 8. Los resultados obtenidos indican que el aumento en la relación S-L afecta levemente el %D de la muestra hasta el valor de relación S:L=8 g/L de  $\text{LiCoO}_2$ . A partir de este valor de S-L la disolución disminuye, ello se debe a que la cantidad de agente lixivante disponible para reaccionar con el óxido mixto, es menor.

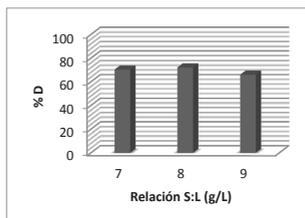


Figura 8. Efecto de la relación S:L.

### CONCLUSIONES

En este trabajo ha sido posible establecer un procedimiento para disolver, con solución de AT, el material catódico proveniente de las LiBs de dispositivos móviles. A partir de la aplicación de la metodología multivariable fue posible conocer las condiciones óptimas para la disolución del 72% de muestra de material catódico, siendo éstas: temperatura, 80°C; relación S:L= 8 g/L; tiempo de reacción, 100 min; velocidad de agitación, 300 rpm y concentraciones de AT de 0,5 y G

0,03 M, respectivamente. Además, dichas condiciones fueron corroboradas por el método univariable.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado de la Universidad Nacional de Cuyo, por el soporte financiero brindado para la ejecución de este trabajo

## **REFERENCIAS**

1. INTI, Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina. 2016.
2. F. Magalini, R. Kuehr, and C. P. Baldé, “eWaste en América Latina,” *eWaste en Am. Lat.*, pp. 1–38, 2015.
3. I. Hartmann, “Qué hacer con los productos electrónicos y las pilas,” *Diario Clarín*, pp. 15–16, 2018.
4. X. Zeng, J. Li, and N. Singh, “Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 10, pp. 1129–1165, 2014.

Decomposição redutora do  $\text{MgSO}_4$  NA  
presença de  $\text{H}_2(\text{g})$

Reductive decomposition of  $\text{MgSO}_4$  IN  
the presence OF  $\text{H}_2(\text{g})$

Brocchi, E.<sup>1</sup>  
Cardoso, J.<sup>1</sup>  
Souza, R.<sup>1</sup>  
Santos, I.<sup>2</sup>

---

1 - Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225 - Gávea (Rio de Janeiro / RJ, 22451-900, Brasil.

2 - Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A., Avenida Juscelino Kubitschek, 31 - Bauxita, Ouro Preto/MG, 35400-000, Brasil.



## RESUMO

**E**m processos de lixiviação sulfúrica de minérios, tais como as lateritas níquelíferas, magnésio é um dos contaminantes presentes em solução após separação dos metais de interesse. A sua remoção dos licores pode ser atingida por meio da sua cristalização na forma de sulfatos hidratados. Sob a perspectiva de integração mássica desse material, é possível utilizar o  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para obtenção de  $\text{MgO}$  para uso como agente de neutralização de soluções ácidas, porém o seu uso para tal finalidade exige características físico-química específicas, tais como elevada porosidade, possuir elevada área superficial e rápida atuação como neutralizante, ou seja apresentar significativa reatividade em meio ácido. Considerando que a decomposição de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{MgO}$  ocorre em temperatura elevada para que sejam incorporadas ao produto propriedades necessárias. Processos de decomposição redutora se caracterizam como uma alternativa viável para a redução da temperatura de processamento do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{MgO}$  visando à obtenção de melhores propriedades quanto a reatividade do produto. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar e compreender o comportamento de decomposição redutora de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  na presença de hidrogênio, assim como e caracterizar e testar os produtos obtidos para aplicação como agente neutralizante. Ensaio realizado a  $773^\circ\text{C}$  ( $1046\text{ K}$ ) na presença de um fluxo de  $\text{H}_2(\text{g})$  puro indicaram uma perda de massa de cerca de 85%, indicando um elevado nível de transformação a uma temperatura bem abaixo da temperatura usual de decomposição na ausência de agente redutor.

**Palavras-chave:** sulfato de magnésio, óxido de magnésio, decomposição redutora, redução com hidrogênio.

## ABSTRACT

In sulfuric leaching of ores, such as nickel laterites, magnesium is one of the contaminants present in solution after separation of the metals of interest. Removal of the liquors can be achieved by their crystallization in the form of hydrated sulfates. From the perspective of the physical integration of this material, it is possible to use  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to obtain  $\text{MgO}$  for use as a neutralizing agent for acid

solutions, but its use for this purpose requires specific physicochemical characteristics, such as high porosity, high surface area and fast acting as neutralizer, that is, to present significant reactivity in acidic medium. The thermal decomposition of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{MgO}$  occurs at elevated temperature for the necessary properties to be incorporated into the product. Therefore, reductive decomposition processes could be seen as a viable alternative for reducing the processing temperature of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{MgO}$  in order to obtain better properties in terms of product reactivity. Thus, the present work aims to investigate and understand the behavior of reducing decomposition of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in the presence of hydrogen, as well as to characterize and test the obtained reaction products for their application as a neutralizing agent. A test performed at  $773^\circ\text{C}$  (1046 K) in the presence of a pure  $\text{H}_2(\text{g})$  flow indicated a mass loss of about 85%, indicating a high transformation level at a temperature well below the usual decomposition temperature in the absence of reducing agent.

**Keywords:** Magnesium sulfate, magnesium oxide, thermal decomposition, reductive decomposition, hydrogen reduction.

## INTRODUÇÃO

O sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) é um subproduto que pode ser obtido de licores gerados de processo de lixiviação sulfúrica de minérios. Sob a perspectiva de integração mássica desse material, é possível utilizá-lo como um precursor na formação de  $\text{MgO}$  que, por sua vez, pode ser empregado como agente neutralizador de pH de soluções ácidas em substituição ao  $\text{CaO}$ , usualmente empregado na indústria. No entanto, para que possa ser utilizado nessas condições, o produto reacional deve possuir algumas características específicas, tais como elevada área superficial e reatividade química em meio ácido). Tendo em vista que a decomposição térmica de  $\text{MgSO}_4$  ocorre em temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  (1273 K). Nestas condições, as propriedades do  $\text{MgO}$  produzido não são satisfatórias para o seu uso como agente neutralizante. Por outro lado, os processos de decomposição redutora se caracterizam como uma alternativa viável para a diminuição da temperatura de dissociação de sulfatos e carbonatos [1-4].

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo geral ava-

liar a viabilidade teórica e experimental de decomposição redutora do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em uma atmosfera rica em  $\text{H}_2(\text{g})$  para obtenção de  $\text{MgO}$  com propriedades adequadas para uso como agente neutralizante. Especificamente, o estudo contempla o estudo do comportamento termodinâmico do sistema reacional de decomposição redutora, ensaios experimentais e caracterização dos materiais e produtos envolvidos para identificação das condições operacionais que permitam à obtenção de  $\text{MgO}$  para uso como agente regulador de pH em soluções ácidas.

### CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

As Figura 1(A) e 1(B) apresentam diagramas de distribuição de espécies no equilíbrio considerando uma alimentação de 1 kmol de  $\text{MgSO}_4$  na ausência e na presença de 1 kmol de  $\text{H}_2(\text{g})$ , respectivamente. As condições para a realização dos cálculos foram estabelecidas de acordo com a estequiometria das reações de decomposição térmica e decomposição redutora, conforme mostram as equações (1) e (2), respectivamente..

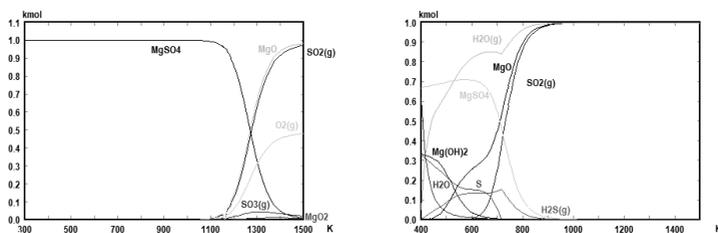
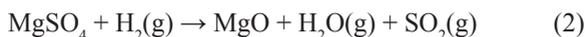
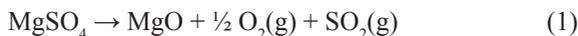


Figura 1. Distribuição de espécies no equilíbrio: (A) Decomposição térmica de 1 kmol de  $\text{MgSO}_4$ ; (B) Decomposição redutora de 1 kmol de  $\text{MgSO}_4$  e 1 kmol de  $\text{H}_2(\text{g})$

No que diz respeito à decomposição térmica (Figura 1) Pode ser observado que até cerca de  $827^\circ\text{C}$  (1100 K), o  $\text{MgSO}_4$  permanece estável. Para temperaturas superiores, verifica-se que o  $\text{MgSO}_4$  tende

a se decompor em MgO e SO<sub>2</sub>(g), sendo a composição de equilíbrio constituída por diferentes proporções de sulfato e óxido até 1227°C (1500 K). Para temperaturas superiores a esta o MgO se apresenta como o portador majoritário de magnésio. Por outro lado, para decomposições redutoras (Figura 2) é possível notar uma marcante redução da estabilidade do MgSO<sub>4</sub>, sendo a sua dissociação em óxido termodinamicamente possível em temperaturas superiores a 400K. Observa-se ainda que nesta atmosfera reacional, o MgO torna-se o único portador de Mg em temperaturas superiores a 627°C (900 K).

Tendo apreciado a tendência termodinâmica do sistema reacional, torna-se conveniente verificar na prática o comportamento do sistema para constatar o efeito da presença do agente redutor sob a temperatura na qual são conduzidas as reações de decomposição visando à identificar condições operacionais adequadas para a transformação química de interesse.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em reator tubular de quartzo acomodado em um forno horizontal capacidade para operar em temperaturas de até 1100°C. O controle de temperatura no interior do forno foi realizado por dispositivo eletrônico digital onde um termopar localizado na região isotérmica do forno determinou o perfil de temperaturas do equipamento. A metodologia de operação foi realizada pelo aquecimento do forno sem a presença de fluxo gasoso no tubo de quartzo. Ao ser atingida a temperatura de trabalho, uma amostra de aproximadamente 0,5 gramas de sulfato de magnésio armazenada em uma barquete de alumina foi acomodada na região isotérmica do forno onde foi aquecida por cerca de 2 min a uma vazão volumétrica de 0,122 L.min<sup>-1</sup> de Ar(g). Após estabilização da temperatura da amostra o ensaio de decomposição redutora foi iniciado mantendo uma vazão volumétrica de 0,113 L.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>(g). O tempo de residência da amostra foi de 30 mins. Ao final desta etapa, foi realizado arraste do hidrogênio residual por 5 minutos a vazão volumétrica de Ar(g) de 0,160 L.min<sup>-1</sup>. A caracterização das amostras e produtos obtidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura acoplado a um espectrômetro por energia dispersiva. A reatividade do produto sólido obtido em meio ácido via acompanhamento da variação de pH ao longo do tempo conforme descrito por Yi et al., 2016 [5].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### (a) Ensaios de Processamento Químico

Tomando como premissa que a perda de massa teórica de desidratação de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  corresponde a 51,17% e, enquanto que a de  $\text{MgO}$  é de 83,65%. Pode ser observado na Tabela 1 que abaixo de 550°C (823 K), a amostra tende a perder essencialmente  $\text{H}_2\text{O}$  e que em temperaturas superiores ocorre algum nível de conversão de  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{MgO}$  quando o processamento é realizado a 751°C (1024 K). No entanto, fica evidente, em termos de balanço de massa, que para temperaturas superiores a 773°C (1046 K) que a amostra está sendo processada de acordo com a seletividade esperada. Os valores superiores de perda de massa, com relação à esperada, podem estar associados à presença de umidade adsorvida na amostra assim como variações de hidratação do sal processado. A Figura 2 apresenta um detalhamento do comportamento do sistema reacional em termos de conversão.

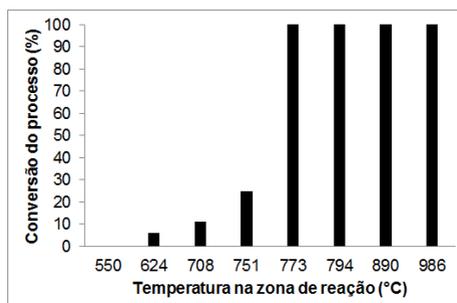
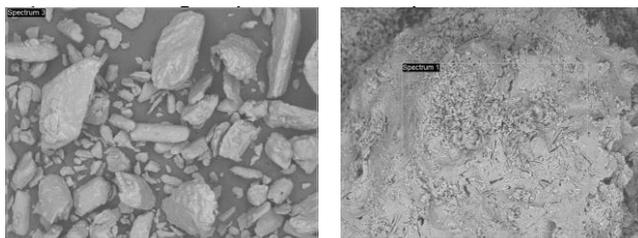


Figura 2. Conversão teórica do processo de decomposição redutora

### (b) Caracterização físico-química da amostra e produtos

Microscopia de MEV e análise qualitativa obtida por EDS da amostra de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  antes (A) e depois (B) de ser submetida à decomposição redutora em atmosfera de  $\text{H}_2(\text{g})$  é apresentada na Figura 3 e Tabela 1. Observa-se claramente que a amostra é constituída por cristais de tamanho variado, sem a presença de trincas ou defeitos aparentes, com certa rugosidade e sem características de forma específica. No que diz respeito aos aspectos de composição química, verifica-se que esta é constituída majoritariamente por oxigênio, conforme expectativa de um sulfato heptahidratado, magnésio e enxofre. O con-

teúdo de carbono detectado é proveniente da fita adesiva utilizada para acomodar ao material no porta-amostra do equipamento. A Figura 3B e Tabela 1B, por outro lado, apresentam as características da amostra de após submetida ao ensaio de decomposição redutora em atmosfera de  $H_2(g)$  na temperatura de  $751^\circ C$  (1024 K). Nesta condição, o balanço de massa sugere que a amostra perdeu, em essência, o conteúdo de hidratação da molécula original. Verifica-se que após esta etapa de processamento químico, ocorreu uma variação das características morfológicas da amostra. Nota-se claramente o surgimento de trincas e defeitos de superfície em todas as partículas analisadas. Tal fenômeno, no entanto, pode ser explicado pelo desprendimento de moléculas gasosas ao longo do processo gerando caminhos para sua liberação das regiões mais internas. Além disso, é possível notar que nesta condição, houve a manutenção do enxofre contido na molécula o que, por sua vez, sugere que o processo, nesta condição, possui baixos níveis de conversão do  $MgSO_4$  em  $MgO$ . A Figura 4 e Tabela 2, por sua vez, apresentam as características da amostra depois de submetida ao ensaio de decomposição redutora em atmosfera de  $H_2(g)$  a  $773^\circ C$  (1046 K). Nesta condição, o balanço de massa sugere que a amostra foi plenamente transformada em  $MgO$ .



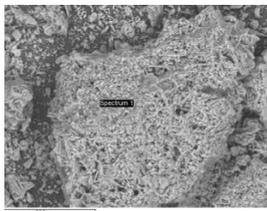
**Figura 3.** Amostra de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  obtida por MEV e regiões selecionadas para análise de EDS da amostra antes (A) e depois (B) da decomposição redutora com  $H_2(g)$  a  $751^\circ C$ .

**Tabela 1.** Análise qualitativa obtida por EDS referente a região selecionada na Figura 4 da amostra antes (A) e depois (B) da decomposição redutora com  $H_2(g)$

<b>A</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Atômico (%)</b>
Carbono	24,046	31,250
Oxigênio	63,011	61,4765
Magnésio	06,2793	04,026
Enxofre	06,672	03,248

<b>B</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Atômico (%)</b>



**Figura 4.** Amostra processada a 773°C (1046 K) e região de análise EDS

**Tabela 2.** Análise EDS da região destacada na Figura 7

<b>Elemento</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Atômico (%)</b>
Carbono	06,155	09,645
Oxigênio	43,994	51,759
Magnésio	49,851	38,5966

Do ponto de vista morfológico, verifica-se que a densidade de defeitos superficiais, trincas e porosidade foram substancialmente aumentadas na nova condição operacional. Tal fato é consistente com a expectativa de um maior desprendimento de gás, considerando agora a saída de  $SO_2(g)/SO_3(g)$  do interior das partículas. No que diz respeito à composição química, nota-se que o enxofre foi removido da amostra o que, por sua vez, é consistente com o balanço de massa proposto na etapa de processamento químico. Observa-se, por fim, que a amostra é constituída, essencialmente, por magnésio e oxigênio.

Por fim, foi realizado um ensaio pontual de reatividade em meio

ácido. Verificou-se que após 2 min de contato entre o produto reacional e a solução de ácido cítrico o pH encontrado foi de 9,1. Após certo tempo, verificou-se que esta grandeza se estabilizou no valor de 9,3. Tais valores, segundo a metodologia empregada, permitem a classificação do produto obtido dentro da faixa adequada para aplicação como agente neutralizador de pH. É válido comentar que o resultado encontrado foi significativamente superior ao obtido para uma amostra oriunda de uma decomposição não-redutora, processada em atmosfera inerte e acima de 1000°C. Nessa condição, o maior pH obtido foi da ordem de 2,5.

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Sob a perspectiva do relato apresentado, acredita-se que a rota de decomposição redutora empregando  $H_2(g)$  como agente redutor tenha se mostrado como uma alternativa eficiente para processamento químico do  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Os resultados de variação mássica e reatividade, assim como a caracterização via MEV/EDS, indicam que o produto obtido deve ser constituído essencialmente por MgO com área superficial adequada à proposta de uso como agente neutralizador de pH. Os ensaios experimentais sugerem que a conversão  $MgSO_4$  a MgO deve se processar entre 751°C (1024 K) e 773°C (1046 K).

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A. e a Dr<sup>a</sup> Patrícia Radino Rouse pelo apoio técnico.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. MOUGIN, P.; LAMOUREUX-VAR, V.; BARITEAU, A.; HUC, A.Y.; Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58(2007)413-427.
2. KANG-LE, D.; SHU-YUA, L.; CHANG-TAO, Y.; NING-NING, Z.; Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction using natural gas. *J Fuel Chem and Technol*, 2007, 35(4), 401-406.
3. KANG-LE, D.; SHU-YUA, L.; CHANG-TAO, Y.; NING-NING, Z.; A Simulation on the formation of organic sulfur compounds in petroleum from thermochemical sulfate redu-

- tion. *J Fuel Chem Technol*, 2008, 36(1), 48-54.
4. SCHEIDEMA, M. N.; TASKINEN, P.; Decomposition thermodynamics of magnesium sulfate. *Ind Eng Chem Res* 50:9550–6, 2011a.
  5. YI, Y.; GUC, L.; LIU S.; JIND F. Magnesia reactivity on activating efficacy for ground granulated blastfurnace slag for soft clay stabilisation. *Applied Clay Science* 126, 57–62, 2016.

# Sulfuración de calcopirita

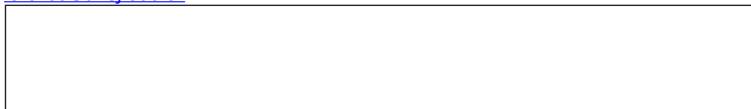
## Sulfurization of chalcopyrite

Quiroga, V<sup>1</sup>  
Orozco, I<sup>1</sup>  
Bazan, V<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

<sup>2</sup>CONICET - UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.  
[iorozco@unsj.edu.ar](mailto:iorozco@unsj.edu.ar)



## RESUMEN

**E**n Argentina los minerales sulfurados de cobre más comunes son los sulfuros primarios como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Este mineral es considerado muy refractario para la extracción del cobre, cuando se utilizan procesos hidrometalúrgicos. La recuperación del cobre desde un mineral como la calcopirita a través del proceso de lixiviación es compleja, principalmente porque la disolución tiene una cinética muy lenta en la mayoría de los medios de extracción. En contraste, la lixiviación de calcopirita sulfurada para producir cobre es un proceso muy atractivo debido a que la disolución tiene una cinética rápida y es un proceso muy selectivo en medio cloruro.

La sulfuración de calcopirita, es un proceso pirometalúrgico en el que se transforma al mineral en una mezcla de covelina ( $\text{CuS}$ ), y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) mediante un proceso de tostación en presencia de azufre elemental. En este trabajo se realizó una tostación a una calcopirita en presencia de azufre elemental y se analizó la conversión de fases para distintas condiciones operacionales de temperaturas, tiempos y concentraciones de azufre elemental. La caracterización química y mineralógica tanto de reactivos como de productos se realizó mediante análisis químicos y técnicas de microscopía óptica. Conjuntamente se optimizaron las condiciones operacionales de tostación del concentrado sulfurado proveniente de flotaciones roughers. Las variables operacionales en estudio fueron temperatura, tiempo, y concentración de azufre elemental necesarios para obtener  $\text{CuS}$  y  $\text{FeS}_2$ . Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en mufla utilizando una granulometría constante del mineral de 100 mallas. Los parámetros estudiados fueron los siguientes: rango de temperatura de tostación comprendido entre 300 y 400 °C, periodo de tiempo de reacción entre 20 y 45 min y concentraciones de azufre elemental del 2 al 6%.

**Palabras Clave:** calcopirita, sulfuración, pirometalurgia.

## ABSTRACT

The most common copper sulphide minerals in Argentine are primary sulphides such as chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). This mineral is very refractory for the extraction of copper, when hydrometallurgical processes are used. The recovery of copper from a mineral such as

chalcopirita through the leaching process is complex, mainly because its dissolution has a very slow kinetics in most extraction media. In contrast, the leaching of sulfurized chalcopirita to produce copper is a very attractive process because the leaching has a fast kinetic and is a very selective process in chloride medium.

The sulfurization of chalcopirita is a pyrometallurgical process to transform the mineral into a mixture of coveline ( $\text{CuS}$ ), and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) through a roasting process in the presence of elemental sulfur.

In this work was studied the roasting of the chalcopirita in the presence of elemental sulfur and the phase conversion was analyzed for different operational conditions of temperatures, times and concentrations of elemental sulfur. The chemical and mineralogical characterization of the reagents and products were obtained through chemical analysis and optical microscopy, At the same time, were optimized the operational conditions of roasting the sulfurized concentrate from rougher flotation. The operational variables under study necessary to obtain  $\text{CuS}$  and  $\text{FeS}_2$  were the following: roasting temperature range, between 300 and 400 °C, reaction time period, between 20 and 45 min and elemental sulfur concentrations of 2 to 6%. A muffle furnace was used to performed de experimental test.

**Keywords:** chalcopirita, sulfuration, pyrometallurgy.

## INTRODUCCIÓN

La producción de cobre tradicionalmente se ha llevado a cabo a partir de minerales sulfurados como la calcopirita siendo este el mineral de cobre más común en Argentina. El proceso metalúrgico más utilizado para la obtención del cobre es por vía pirometalúrgica, el cual involucra las etapas de fusión, conversión y refinación.

Por otro lado, la vía hidrometalúrgica ha sido considerada por muchos años como una alternativa viable y menos contaminante que la pirometalúrgica para procesar concentrados de cobre. Sin embargo, la lixiviación directa de los concentrados calcopiríticos presenta problemas relacionados con la baja cinética de disolución de la calcopirita [1-3] y también problemas relacionados con la precipitación y descarte de gran cantidad de hierro que se disuelve junto con el cobre. Por lo tanto, un tratamiento que modifique la mineralogía de la calcopirita para convertirla en sulfuros simples de cobre y hierro facilitaría mu-

cho su tratamiento mediante lixiviación. Según distintos resultados reportados por la bibliografía [4-5] la calcopirita presenta una cinética de disolución muy lenta, inclusive trabajando en medios fuertemente oxidantes y a altas temperaturas. Otro inconveniente encontrado es la baja selectividad de la lixiviación cuando están presentes cobre y hierro, por ello es muy poco factible la separación de ambos metales usando el proceso de lixiviación. Además, la precipitación y descarte del hierro de las soluciones de lixiviación de calcopirita es un problema grave ya que los precipitados tienen un alto potencial contaminante y requieren de sistemas de confinamiento especiales y caros para prevenir daños ambientales [6-7].

En el presente trabajo se estudió la reacción de calcopirita con azufre elemental (reacción de sulfuración) a temperaturas moderadas de tostación, previo al proceso de lixiviación. De esta manera es posible transformar el sulfuro de cobre en especies más fáciles de lixiviar. Los estudios realizados mostraron que si la sulfuración de calcopirita se realiza en el rango de temperaturas 300 - 400 °C mineral se transforma en las fases covelina y pirita, según la siguiente reacción global:



La reacción (1) es la más deseada puesto que la calcopirita se transforma en sulfuros separados de cobre y de hierro. Tanto la pirita como la covelina son especies mineralógicas más fáciles de lixiviar con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{O}_2$ . Las condiciones de lixiviación serán estudiadas posteriormente en otro trabajo de investigación.

## PARTE EXPERIMENTAL

La muestra estudiada es un concentrado  $M_1$ , proveniente de flotaciones roughers a la cual se le realizaron análisis químico y mineralógico.

La composición química se determinó realizando un ataque de la muestra mediante digestión ácida y posteriormente se estableció la concentración de la solución utilizando las técnicas de espectrometrías de absorción atómica (AA), en un equipo Perkin Elmen AA 100 y de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en un equipo Perkin Elmen 7300 DV. La determinación de azufre total se realizó mediante la técnica clásica y tradicional de precipitación gravimétrica.

Para la caracterización mineralógica de las muestras, se utilizó el siguiente equipamiento: un microscopio óptico de polarización Leica DM 2700 P con luz reflejada y objetivos 20X, 40X y 60X, provisto de una cámara de video Leica DFC 295; un equipo de difracción de rayos X Shimadzu modelo 6100, usando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,540600 \text{ \AA}$ ) y monocromador CM-3121. El equipo fue operado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión con un ángulo de barrido ( $2\theta$ ) comprendido entre  $5^\circ$  y  $90^\circ$ . Para la interpretación de fases minerales, se empleó el software Match 3, comparando el difractograma experimental con las distintas especies minerales insertas en la base de datos COD (Crystallography Open Database).

### **Ensayos experimentales de tostación**

La tostación se llevó a cabo en un horno mufla. Las muestras se colocaron en capsulas de porcelana, con el objetivo de no ingresar interferentes y en cada ensayo se utilizó una masa de 10,00 g, la cual fue medida en una balanza de precisión de 4 dígitos.

Se diagramaron las tostaciones de la siguiente manera:

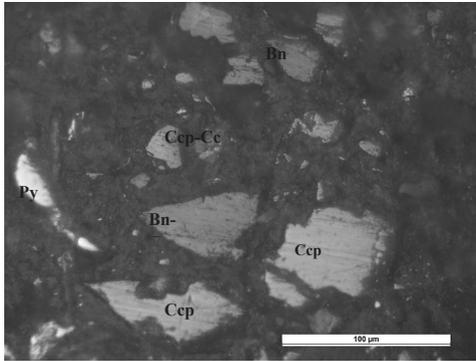
- 1- Variación de la temperatura: 300 °C, 350°C y 400 °C.
- 2- Variación de tiempo: 20min, 30 min y 45 min.
- 3- Variación de la concentración de azufre elemental: del 2 al 6%.

Una vez parametrizadas las condiciones de tiempo y temperatura, para las cuales se obtienen la conversión de fases de calcopirita a piritita y covelina, se fijaron las condiciones operacionales óptimas de sulfurización.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Análisis Mineralógico**

Los resultados del análisis mineralógico de la muestra de cabeza  $M_1$ , realizado mediante la técnica de microscopía óptica se presentan en la Figura 1. Los resultados indican que el sólido está compuesto mayoritariamente por minerales de calcopirita, calcopirita ligada a calcosina y/o covelina, piritita, calcosina, covelina, bornita, bornita ligada a calcosina/covelina y una muy escasa cantidad de magnetita. En la Figura 2, se presenta el difractograma de  $M_1$ .



**Ccp:** Calcopirita  
**Cc:** Calcosina  
**Bn:** Bornita  
**Py:** Pirita

Figura 1. Micrografía de la muestra de cabeza M<sub>1</sub>.

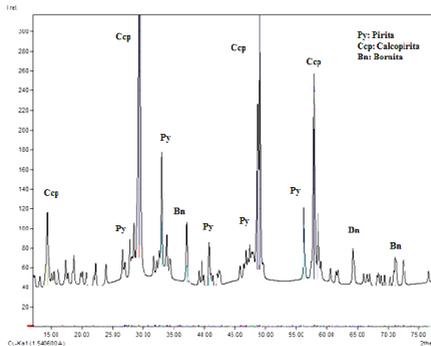


Figura 2. Difractograma de la muestra de cabeza M<sub>1</sub>.

### Análisis químico

La composición química de la muestra se puede observar en la Tabla 1. Los concentrados obtenidos revelan una composición acorde a la esperada dado su origen. Los elementos de interés son el Cu y Fe para la muestra cabeza M<sub>1</sub> analizada. Se puede decir que los valores en Cu, Fe y S son coincidentes con observado en el análisis mineralógico. Los resultados del análisis químico se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la muestra M<sub>1</sub>.

	Cu (%)	Fe (%)	S (%)	Al (%)	As (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Mn (%)	Mo (%)	Na (%)	Pb (%)	Si (%)	Zn (%)
M <sub>1</sub>	19,17	25,08	35,25	0,30	0,13	0,10	0,19	0,17	0,01	0,30	0,08	0,04	0,04	0,12

### Análisis de las variables operativas

Las Figuras 3 y 4 se muestran los resultados de la variación de la concentración de Cu y Fe para distintas temperaturas y tiempos de sulfuración.-

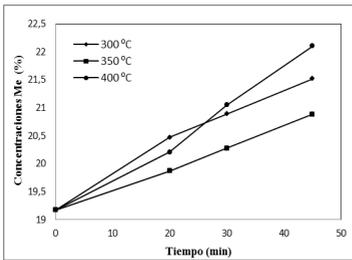


Figura 3. Variación de la concentración de Cu en función de la temperatura

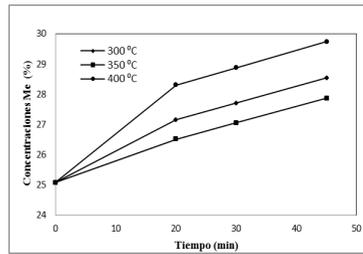
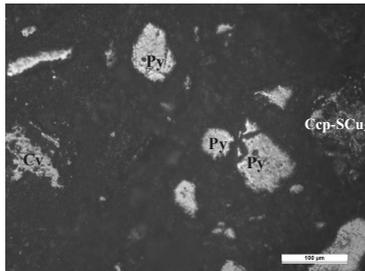


Figura 4. Variación de la concentración de Fe en función de la temperatura.

En las Figuras 3 y 4 se observa que a 400 °C y 30 minutos el concentrado sulfurado presenta una conversión más rápida, tanto para el Cu como para el Fe. A 45 minutos y 400 °C, se logra prácticamente la conversión total de la calcopirita.

Los resultados de los estudios de microscopia, aplicados al concentrado sulfurado en las condiciones mencionadas, se muestran en la Figura 5.



Ccp: Calcopirita  
Cv: Covelina  
Py: Pirita

Figura 5. Micrografía de M<sub>1</sub> luego de ser tratada a 400 °C durante 45 min.

La variación de la concentración de azufre durante el proceso de sulfuración, en distintas condiciones de trabajo, se presentan en las Figuras 6 y 7. En ellas se observa que la concentración de azufre no modifica considerablemente la conversión de fases. Es decir, el comportamiento del Cu y del Fe son similares a diferencia a lo que ocurre con la Por lo tanto, para trabajar se seleccionó una relación molar de Cu:Fe:S=1:1:1. De esta manera, ingresan menos interferentes en el proceso de lixiviación siguiente, el cual es necesario para lograr la recuperación de cobre de un concentrado.

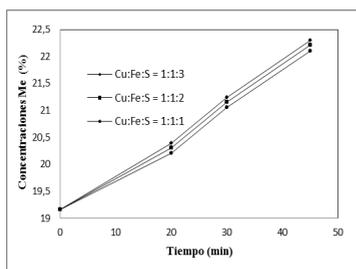


Figura 6. Variación de concentraciones de Cu en función de las concentraciones de azufre a 400 °C.

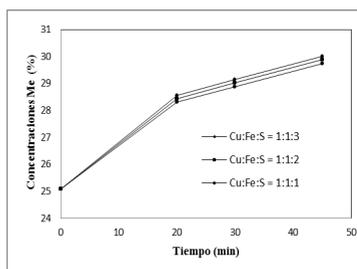


Figura 7. Variación de concentraciones de Fe en función de las concentraciones de azufre a 400 °C.

## CONCLUSIONES

El proceso de sulfuración es más rápido a temperaturas superiores a 350°C, y para 400 °C la conversión es total.

La variación de la concentración de azufre durante la tostación del concentrado calcopirítico no es condicionante para la obtención de sulfuros de cobre más simples. Por lo tanto, se puede trabajar con relaciones estequiométricas semejantes entre S, Cu e Fe.

Por otro lado, los resultados obtenidos experimentalmente y los datos bibliográficos permiten concluir que los parámetros operacionales óptimos, para los cuales se obtiene la mejor conversión de fases, durante el proceso de sulfuración de calcopirita son: 400 °C, 40 min y una relación molar estequiométrica de Cu:Fe:S=1:1:1.

De esta manera se obtienen los sulfuros de cobre más simples, como son la covelina y piritita. Los cuales presentan lixivitaciones más rápidas y sencillas que la calcopirita. Estudios a posteriori brindaran

las óptimas condiciones operacionales de lixiviación con soluciones de  $H_2SO_4$ - $NaCl$ - $O_2$ , para las cuales se obtienen las mayores recuperaciones de cobre.

## REFERENCIAS

1. T. Ibáñez y L. Velásquez. “Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados”. *Metalurgia*. 49; 131-144. 2013.
2. R. Padilla. “Tecnologías Limpias en la Metalurgia de Sulfuros: Producción de Cobre por Sulfurización y Lixiviación”. *Meta-lúrgica*. 29; 2010.
3. J.C. Fuentes, G.T. Lapidus, F.M. Doyle. “A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopirite”. *Hydrometallurgy Elsevier*. 92; 26-33. 2008.
4. O.J. Solis-Marcial, G.T. Lapidus. “Improvement of chalcopirite dissolution in acid media using polar organic solvents”. *Hydrometallurgy Elsevier*. 131; 120-126. 2013.
5. J. A. Salcedo y C. R. Rodríguez. “Obtención de Cobre por Hidrometalurgia de Sulfuros”. *Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2; 1982.
6. H.R. Watling. “Chalcopirite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options”. *Hydrometallurgy Elsevier*. 146; 96 -110. 2014.
7. L. Jianming, D. Dreisinger. “Copper leaching from chalcopirite concentrate in Cu(II)/Fe(III) chloride system”. *Minerals Engineering Elsevier*. 45; 185-190. 2013.

Lixiviación de colemanita a bajas  
temperaturas

Leaching colemanite at low  
temperatures

Adolfo Riveros<sup>1,2,3</sup>

Leung Kwok<sup>2,3</sup>

Martin Bonini<sup>3,4</sup>

Tomás Mendioroz<sup>1,3</sup>

---

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

<sup>2</sup> Consejo de Investigación de la U.N.Sa. (CIUNSa), Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI), Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

<sup>4</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, INIQUI, 4400, Argentina.



## RESUMEN

**A**rgentina es uno de los principales productores de boratos a nivel mundial, si bien su posición líder en la región ha decaído en los últimos años, continua la explotación en la región del noroeste del país. Son cuatro los boratos explotados, a saber, ulexita, tincal, hidroboracita y colemanita. Una parte de la producción es destinada a la fabricación de ácido bórico, la que se realiza a partir de ulexita (borato de sodio y calcio) y recientemente a partir de hidroboracita (borato de calcio y magnesio).

La producción de ácido bórico se localiza principalmente en la provincia de Salta, en todos los casos se realiza por lixiviación en tanque agitado, a temperatura cercana a los 70 °C, siendo la materia prima clásica la ulexita, y ácido sulfúrico como lixivante. La sustitución de ulexita como materia prima boratada, se debe fundamentalmente a la reducción de las reservas, por un consumo excesivo. El reemplazo de la ulexita por hidroboracita, requiere en la etapa de reducción de tamaño de un mayor consumo energético [1].

El empleo de colemanita (borato de calcio) como materia prima boratada presenta ventajas respecto de la hidroboracita, ya que consume menos energía en la etapa de reducción de tamaño, además de que no produce especies solubles como subproducto de reacción.

Los ensayos de lixiviación fueron realizados en columna, a temperatura ambiente, con recirculación del agente lixivante, variando los rangos granulométricos de mena. Se empleó la cantidad de agua necesaria para mantener disuelto el ácido bórico; se realizó un ensayo empleando una menor cantidad de agua, y con lavados del lecho con agua caliente.

Se estudia el efecto del tamaño de partícula, obteniendo mayor conversión para la fracción más fina (70%), pero con taponamiento parcial del lecho por la generación de finos.

**Palabras Clave:** Procesamiento de minerales, hidrometalurgia, lixiviación, Colemanita.

## ABSTRACT

Argentina is one of the main producers of borates worldwide, although its leading position in the region has declined in recent years,

exploitation continues in the northwest region of the country.

There are four exploited borates, namely, ulexite, tincal, hydroboracite and colemanite. A part of the production is destined to the production of boric acid, which is made from ulexite (sodium and calcium borate) and recently from hydroboracite (calcium and magnesium borate).

The production of boric acid is located mainly in the province of Salta, in all cases it is carried out by hot leaching method in stirred tank, being the classic raw material for the process the ulexite, and sulfuric acid as a leaching agent.

The substitution of ulexite as a borated raw material is mainly due to the reduction of reserves due to excessive consumption. The replacement of ulexite with hydroboracite requires a greater energy consumption in the size reduction stage [1].

The use of colemanite (calcium borate) as a borated raw material has advantages over hydroboracite, due to lower energy consumption in the size reduction stage, besides that it does not produce soluble species as a reaction by-product.

The leaching tests were carried out in column, at room temperature, with recirculation of the leaching agent, varying the ore granulometric ranges. The amount of water necessary to keep the boric acid dissolved was used; a test was carried out using a smaller amount of water, and with bed washes with hot water.

The effect of the particle size is studied, obtaining greater conversion for the finer fraction (70%), but with partial plugging of the bed by the generation of fines.

**Keywords:** Mineral processing, hydrometallurgy, leaching, colemanite.

## INTRODUCCIÓN

La producción boratera de Argentina (fig. 1) se concentra mayoritariamente en las provincias de Salta y Jujuy, posicionando históricamente como el tercer productor mundial [2], situación que ha cambiado en los últimos años, ubicándose en la quinta posición actualmente [6, 7].

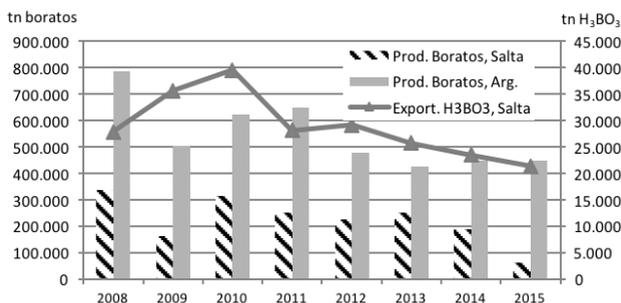


Fig. 1: Evolución de la producción de boratos de Argentina y de Salta; exportación de ác. bórico de Salta [6, 7].

Son cuatro los boratos explotados, a saber, ulexita, tincal, hidroboraquita y colemanita. Una parte de la producción boratera es destinada a la fabricación de ácido bórico, producción que se localiza principalmente en la provincia de Salta [4, 5]. La figura 1 muestra la evolución de las exportaciones argentinas, para la posición arancelaria 28.10.00.10.000.A correspondiente al ácido bórico, donde se observa una caída sostenida de las exportaciones.

El método empleado para fabricar ácido bórico inicia con la reducción por tamaños de la mena, clasificación por tamaños, luego una etapa de concentración magnética, donde el rechazo magnético es la corriente rica en el borato (diamagnético), a continuación la fracción < 1mm es alimentada a un reactor tanque agitado, donde procede la lixiviación ácida a 70 °C, luego se separan los insolubles en un filtro prensa [2].

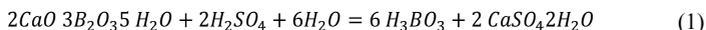
La solución filtrada caliente es enfriada, cristalizando el ácido bórico, el que se filtra y seca, mientras que el líquido filtrado (aguas madres) es recirculado al reactor.

La materia prima clásica para el proceso es la ulexita (borato de sodio y calcio) y el ácido sulfúrico como lixiviante. Actualmente una de las empresas productoras local, ha reemplazado la ulexita por hidroboraquita (borato de calcio y magnesio), lo que trae aparejado mayores consumos energéticos en la etapa de reducción de tamaño, puesto que la hidroboraquita presenta un índice de trabajo de 12,5 kWh/tc, mayor al correspondiente a la ulexita, que es de 6 kWh/tc [1].

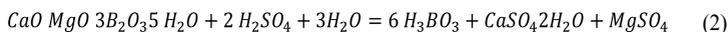
La colemanita (borato de calcio), cuyo índice de trabajo es de 9

kWh/tc [2], a la fecha no se emplea como materia prima para elaborar ácido bórico, pero no existe limitación técnica para su empleo, por lo que se estudia su aplicación.

La lixiviación de colemanita (ec. 1) produce además del ácido bórico, sulfato de calcio (yeso) como subproducto de la reacción.



En el caso de empleo de hidroboracita (ec. 2), se produce además del yeso, sulfato de magnesio, el que es parcialmente soluble, lo que representa un problema de calidad del ácido bórico al cristalizarlo posteriormente [2].



Para el caso de ulexita como materia prima (ec. 3), se obtiene sulfato de sodio, sal parcialmente soluble, la que se concentra en las aguas madres y representa también un problema para la calidad del ácido bórico.



La cantidad de agua que se emplea es la necesaria para mantener disuelto el ácido bórico producido, logrando así la separación de los insolubles por filtración en caliente.

En la tabla 1, se presentan datos estequiométricos comparativos para la producción de ácido bórico a partir de los distintos tipos de boratos disponibles en la región.

Tabla 1. Comparación de producción de ácido bórico para 100 kg de mineral puro [3].

<i>Especie</i>	<i>Tincal</i>	<i>Ulexita</i>	<i>Hidroboracita</i>	<i>Colemanita</i>
<i>Mineral puro, kg</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
<i>Ac. Sulfúrico, kg</i>	<i>25,7</i>	<i>36,3</i>	<i>47,7</i>	<i>47,7</i>
<i>Insolubles (*), kg</i>	<i>0</i>	<i>42,5</i>	<i>41,6</i>	<i>83,7</i>
<i>Solubles, kg</i>	<i>37,2</i>	<i>17,5</i>	<i>29,1</i>	<i>0</i>
<i>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, kg</i>	<i>64,8</i>	<i>76,3</i>	<i>89,8</i>	<i>90,2</i>

(\*) Para una mena real debe adicionarse la masa de insolubles de la ganga.

Nótese en la tabla 1, que para el caso de colemanita, no se producen sales solubles, lo que repercute en una mejor calidad del ácido bórico producido. Como desventaja, es la reacción que genera mayor cantidad de insolubles, los que deben sumarse a la ganga presente en la mena, y que deben ser dispuestos adecuadamente.

La lixiviación de colemanita, a 70 °C, y tamaño de partícula de 0,25 mm, logra una conversión superior al 90% en 30 minutos, disminuyendo la conversión a medida que aumenta el tamaño de partícula a lixiviar [2].

En el presente trabajo se muestran los resultados de ensayos de lixiviación de colemanita en columna, a temperatura ambiente, con recirculación del agente lixivante, variando los rangos granulométricos empleados, con el objetivo de determinar el tiempo de reacción para las condiciones antes citadas.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Lixiviación en columna 1

Se dispuso de una determinada masa de mena de colemanita de ley 39%  $B_2O_3$ , de granulometría acotada, en una columna de acrílico, de volumen total 5 L, por la que mediante una bomba de diafragma se alimenta la solución lixivante por la parte superior, a razón de 0,22 L/cm<sup>2</sup> h. La columna posee un falso fondo, de manera de retener el lecho de mineral y lograr la evacuación del lixiviado, que además evacua una parte de los finos producidos.

Se opera con ciclos de riego y drenaje, controlados por un temporizador mecánico. Se estableció el tiempo de riego de 15 minutos y un secado de 30 minutos. La figura 2 muestra el esquema del equipo empleado y la imagen correspondiente.

La solución lixivante, constituida por ácido sulfúrico y agua, se preparó con el 75% del ácido sulfúrico correspondiente al estequiométrico y agua necesaria para disolver la totalidad del ácido bórico a producir, resultando una concentración inicial del lixivante 0,20 molar.

Se realizaron ensayos para tres granulometrías distintas, a saber,  $Dp_1 = 2,7$  mm,  $Dp_2 = 3,7$  mm y  $Dp_3 = 1,84$  mm. En todos los casos con igual masa de mineral y concentración de lixivante. El tiempo de lixiviación fue de 26 horas, de las cuales 8,5 hs. correspondieron a

riego y 17,5 hs. a drenaje/secado.

Se tomaron aproximadamente 10 muestras líquidas durante cada ensayo, determinando para cada muestra el contenido de  $B_2O_3$ , monitoreando paralelamente el pH del lixiviado.

Cuando el pH del lixiviado crece por encima de 3,7, se agrega más ácido sulfúrico, a razón de un 5% del estequiométrico por cada alicuota, repitiendo el procedimiento hasta que el pH se mantenga constante y sea inferior a 3,7, considerando en tal caso finalizado el ensayo.



Figura 2. Lixiviación de colemanita en columna, escala planta piloto.

Por otro lado, cuando el yeso producido en la reacción provoca el anegamiento de la columna, se descarga la pila y se da por concluido el ensayo de columna.

A los fines de consumir el ácido residual en el lixiviado, se lleva el sólido agotado y las aguas madres a un tanque agitado, prosiguiendo la reacción, con calefacción y agitación mecánica. Al finalizar el ensayo, se filtra el sistema, llevando el residuo sólido a estufa y las aguas madres a evaporación solar, de manera de insaturar el sistema y provocar la precipitación de ácido bórico.

Se determinó  $B_2O_3$  por titulación, tanto en las muestras líquidas tomadas a lo largo de cada ensayo, de las aguas madres finales y del residuo sólido agotado, de manera de seguir el curso de la reacción y calcular la conversión  $\eta_i$  (ec. 4).

$$\eta_i(\%) = \frac{g \text{ ácido bórico disuelto}}{g \text{ ácido bórico equivalente alimentado}} 100$$

## Evaporación

476 Los ensayos de evaporación de las aguas madres (lixiviado), se

realizaron con un concentrador solar del tipo Parabólico (fig. 4), de 1,4 m de diámetro, con una potencia efectiva de aproximadamente 500 Watts. La muestra de agua madre fue dispuesta en una bandeja de vidrio pyrex, de sección elíptica, de volumen máximo 3 litros.

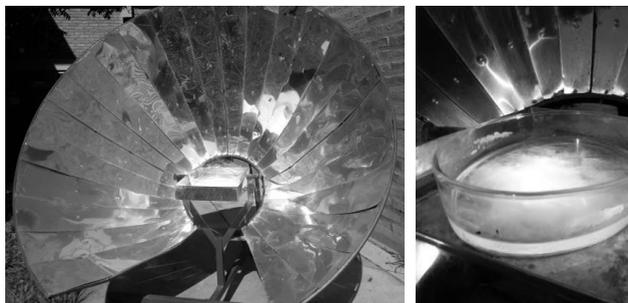


Figura 3. Concentrador solar parabólico, evaporación y cristalización de ácido bórico

El volumen dispuesto de agua madre para evaporar fue sometido a evaporación en condición estática, al evaporar el agua, se produce la cristalización del ácido bórico. Una vez evaporado cerca del 80% del agua, se realizó la separación sólido líquido por filtración al vacío, a temperatura ambiente. Los cristales fueron secados en estufa a 50 °C. Las tasas de evaporación alcanzadas fueron del orden de los 5 mL/min, con máximas tasas de 9 mL/min.

### **Lixiviación en columna 2**

Se realizó el ensayo a temperatura ambiente, empleando una masa de mena 6 veces superior a los anteriores ensayos, con el objetivo de estudiar la factibilidad de emplear menor cantidad de agua fresca. Se inició el ensayo con el 30% del agua necesaria para mantener disuelto el ácido bórico a producir. Los periodos de riego fueron de 1 hora y de drenaje de 1 hora. La solución lixivante se preparó inicialmente con el 40% del requerimiento estequiométrico del ácido sulfúrico, es decir 0,6 molar. Una vez consumido el ácido, se fueron agregando alícuotas del 10% del requerimiento estequiométrico.

Se efectuaron cuatro lavados del lecho de mineral lixiviado con agua fresca, que permitió recuperar el ácido bórico cristalizado y además la remoción de parte del yeso producido. Se descarga el mine-

ral agotado cuando se produce el anegamiento total de la columna provocado por el yeso. Finalmente se lleva a tanque agitado, continuando con la lixiviación en caliente, con agregado del resto de ácido hasta pH constante y menor a 3,7.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El tiempo de lixiviación para todos los ensayos en columna, a temperatura ambiente (20°C) fue de aproximadamente 26 hs., logrando conversiones del 58% para la granulometría mayor y 70% para las fracciones más finas. El anegamiento del lecho de mineral provocada por la formación de finos (yeso) inicia por lo general a las 20 hs. de ensayo, provocando una disminución de la conversión (fig. 4).

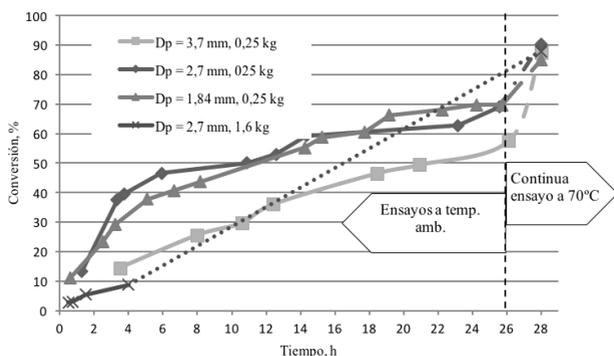


Figura 4. Conversión vs. Tiempo de reacción, ensayos en columna, a temperatura ambiente

La lixiviación del mineral por agitación mecánica y calefacción (70°C) posterior al ensayo en columna, posibilitó mayores conversiones, en todos los casos, cercanas al 87%. Esto último provocado por el desprendimiento del yeso superficial, que dificulta el ataque ácido en la columna. Cabe señalar que la disgregación de las partículas de mineral, provocada por el ataque del lixivante en la columna, posibilita continuar la lixiviación en tanque agitado, sin necesidad de una etapa adicional de reducción de tamaño. La fracción gruesa residual es inferior al 5% de la masa total de mena.

Para el ensayo que emplea menor cantidad de agua, si bien la conversión final es similar al resto de los ensayos, el anegamiento per-

manente del lecho dificulto el desarrollo del mismo, provocado por el yeso formado y la cristalización del ácido bórico en el lecho mineral, en las mangueras y bomba de recirculación. La recuperación de cristales por lavado con agua fresca fue insuficiente, debido a canalizaciones en el lecho, provocando una menor recuperación.

## CONCLUSIONES

La lixiviación ácida de colemanita, en frío es posible, logrando conversiones de hasta el 70%.

El tiempo requerido para la lixiviación en frío es muy superior al proceso convencional.

El método requiere menos energía a consumir en la etapa de reducción de tamaño del mineral.

La evaporación del agua para provocar la cristalización del ácido bórico producido requiere de energía adicional, la que se logra por evaporación solar, método factible de aplicar gracias a las condiciones climáticas en la región de la puna.

## REFERENCIAS

1. H. Flores. “Industrialización de los Boratos del NOA”, Ed. Gofica. Salta. 2002.
2. H. Flores. “El Beneficio de los Boratos”. Crisol Ediciones. 2004.
3. A. Riveros Z., H. Flores, L. Kwok. “Obtención de ácido bórico mediante lixiviación con Hidroboracita”, XIII JATRAMI. Mendoza, Argentina. 2016.
4. D. Sanchez Fernandez. “Anuario Estadístico Provincia de Salta 2013”. Dirección General de Estadísticas de la provincia de Salta. 1ra ed. 2014.
5. N. Itzcovich. “Anuario Estadístico de la República Argentina”. INDEC. 1ª Ed. 2014.
6. R. D. Crangle. “Boron”. Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey. 2016.
7. S. Wacaster. “The Mineral Industry of Argentine”. Minerals Yearbook, Argentine Advance Release. U.S. Geological Survey. 2015.

Extracción de Li desde  
 $\alpha$ -espodumeno mediante  
calcinación con MgO

Extraction of Li from  
 $\alpha$ -spodumene by calcination  
with MgO

Gustavo D. Rosales<sup>1</sup>

Eliana G. Pinna<sup>1</sup>

Jorge Gonzalez<sup>2</sup>

Paulo F. Almeida Braga<sup>3</sup>

Mario H. Rodriguez<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología en Química (INTEQUI)-UNSL-CONICET Chacabuco y Pedernera, 5700, San Luis-Capital, Argentina

<sup>3</sup>Centro de Tecnología Mineral – CETEM, Coordenação de Processamento e Tecnologias Mineráis – COPTM, Rio de Janeiro, Brazil.

Correo electrónico: gd\_rosales@hotmail.com



## RESUMEN

**A**ctualmente, el litio (Li) es considerado un metal estratégico cuyo empleo se ha expandido significativamente. La gran demanda actual es generada por el uso como componente de baterías recargables utilizadas en teléfonos celulares, computadoras portátiles, entre otros. Por lo tanto, para cubrir el alto consumo de este metal es indispensable desarrollar nuevas técnicas que permitan la extracción del litio de diferentes materias primas. Uno de los procesos industriales utilizados para producir compuestos de litio es el proceso alcalino, en el cual se realiza la calcinación del mineral  $\alpha$ -espodumeno con piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) en una relación 1:4 y una temperatura de  $1.050^\circ\text{C}$ . Este proceso tiene como ventajas utilizar reactivos de bajos costo y una baja generación de pasivos ambientales. El objetivo de este trabajo es evaluar una nueva ruta tecnológica para la extracción de litio, a partir de un concentrado de espodumeno mediante calcinación del mineral con MgO. Los resultados obtenidos mostraron que se pueden alcanzar extracciones de litio cercanas al 80% para mezclas espodumeno/MgO 1:2, a una temperatura de  $1.050^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 120 min. Los productos obtenidos fueron  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ , los cuales luego pueden ser separados por disolución del aluminato.

**Palabras Clave:** espodumeno, litio, MgO, extracción.

## ABSTRACT

Currently, lithium (Li) is considered a strategic metal whose use has expanded significantly. Its main application is as a component of rechargeable batteries used in cell phones, laptops, among others. Therefore, to cover the high consumption of this metal it is essential to develop new techniques that allow the extraction of lithium from different raw materials. One of the industrial processes used to produce lithium compounds is the alkaline process, in which the calcination of the  $\alpha$ -spodumene mineral is carried out with limestone ( $\text{CaCO}_3$ ) in a ratio of 1: 4 and a temperature of  $1,050^\circ\text{C}$ . The objective of this work is to evaluate a new technological route for the extraction of lithium, from a spodumene concentrate by calcination of the mineral with MgO. The results obtained showed that lithium extractions

close to 80% can be achieved for spodumene/MgO 1:2 mixtures, at a temperature of 1.050°C and a reaction time of 120 min. The products obtained were  $Mg_2SiO_4$  and  $LiAlO_2$ , which can then be separated by dissolving the aluminate.

**Keywords:**spodumene, lithium, MgO, extraction.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el litio (Li) es considerado un metal estratégico cuyo empleo se ha expandido significativamente. La gran demanda actual se debe a su empleo como componente de baterías recargables utilizadas en teléfonos celulares, computadoras portátiles, entre otros. Por lo tanto, para cubrir el alto consumo de este metal es indispensable desarrollar nuevastécnicas que permitan la extracción del Li de diferentes materiales [1, 2].

Una de las principales fuentes de obtención de Li es el mineral espodumeno, este ocurre naturalmente bajo la fase  $\alpha$ , la cual es refractaria al ataque de agentes químicos ya sean estos líquidos o gaseosos, se transforma a la fase  $\beta$  por medio de una calcinación a 1.100°C, siendo esta última fase mucho más reactiva y sensible al ataque por reactivos químicos, ácidos o alcalinos[3, 4].

Uno de los procesos industriales utilizados para producir compuestos de Li es el proceso alcalino, donde se realiza la calcinación del mineral  $\alpha$ -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 ( $CaO.SiO_2$ ) estable y la liberación del óxido de litio como un aluminato soluble ( $LiAlO_2$ ). Posteriormente, el Li puede recuperarse mediante lixiviación con agua. El porcentaje máximo de recuperación de Li de este proceso es del 64% [4, 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  $\alpha$ -espodumeno-mineral es 1:4. Estudios realizados por Braga y colaboradores [6, 7] evaluaron la utilización de CaO como agente extractivo en lugar del carbonato, obteniendo extracciones cercanas al 80% con relaciones mineral/CaO 1:2. Una opción alternativa es utilizar MgO como reactivo, obteniendo también  $LiAlO_2$  y forsterita.

La forsterita es un silicato de magnesio con fórmula  $Mg_2SiO_4$ ,

que pertenece al grupo olivino. Posee buena refractoriedad, baja permisividad dieléctrica, baja temperatura de expansión y conductividad, buena estabilidad química, excelentes propiedades de aislamiento y buena biocompatibilidad. Estas propiedades hacen de la forsterita un material adecuado para aplicaciones como un medio activo para láseres y celdas combustibles de óxido sólido. Recientemente, ha incrementado su uso como biomaterial para la reparación de tejidos duros.

El objetivo de este trabajo es evaluar una nueva ruta tecnológica para la extracción de Li desde espodumeno mediante calcinación del mineral con MgO. Por otro lado, se buscará aprovechar los demás componentes del mineral para la fabricación de subproductos con aplicación industrial.

## **EXPERIMENTAL**

### **Materiales**

El mineral empleado fue concentrado de espodumeno, proveniente de la mina “Las Cuevas” situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina.

El MgO utilizado fue obtenido por descomposición térmica de MgCO<sub>3</sub> marca Biopack, pureza 99%.

### **Caracterización**

Los reactivos y residuos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X en un equipo Rigaku D-Max-IIIC, Cu-K $\alpha$  a 35 kV y 30 mA, mientras que el análisis del Li en lixiviados fue realizado mediante fotometría de llama en un fotómetro de llama Crudo Camaño, Ionometer Alfanumérico.

### **Equipo experimental y procedimiento**

Los ensayos de extracción fueron realizados a escala laboratorio. Para los ensayos experimentales se realizaron mezclas de  $\alpha$ -espodumeno/MgO en un molino de barras de acero inoxidable en atmósfera de aire durante 30 min. En base a los estudios realizados por Braga y colaboradores [7] se propuso la relación 1:2 como relación molar  $\alpha$ -espodumeno:MgO y la siguiente reacción de extracción:



Las mezclas obtenidas luego de la molienda fueron colocadas en un crisol de cerámica y calcinadas en una mufla con control de temperatura a 1.050°C durante 30 min. A continuación, el calcinado fue pulverizado en un mortero manual durante 5 min y lixiviado.

La lixiviación fue realizada en recipiente cerrado a presión atmosférica con control de temperatura y velocidad de agitación. Durante el proceso de lixiviación se tomaron alícuotas del lixiviado para diferentes tiempos con el fin de determinar el litio extraído para cada tiempo.

El seguimiento del proceso fue realizado mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y fotometría de llama.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización Mineralógica

En la Tabla 1 se presenta la composición química del espodumeno utilizado [8].

Tabla 1. Composición de la muestra mineral utilizada (%).

Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO	Otros
6,5	18,6	68,3	4,21	0,52	0,29	1,14	2,16	0,65	1,12

En la Figura 1 se muestra el difractograma de la mezcla ( $\alpha$ -espodumeno/MgO) sin calcinación.

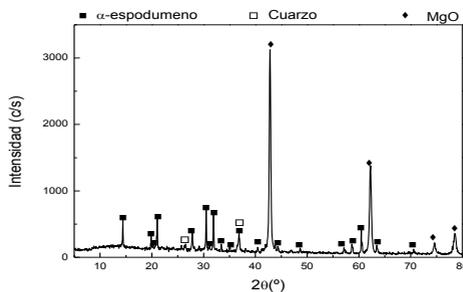


Figura 1. DRX de la mezcla  $\alpha$ -espodumeno/MgO.

Los resultados del análisis químico y mineralógico (Figura 1) muestran la presencia del mineral espodumeno en su fase  $\alpha$ ,

acompañado de cuarzo (principal mineral como ganga) y de MgO.

### Estudio termodinámico

El estudio termodinámico del sistema  $\alpha$ -espodumeno/MgO se realizó con el programa HSC Chemistry 5.11. Los resultados se muestran en la Figura 2, donde puede inferirse que la reacción está favorecida termodinámicamente en todo el rango de temperaturas propuesto (25-1.100°C). De acuerdo al modelado del software los productos de la reacción serían forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) y aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ), esto coincide con la reacción propuesta (1).

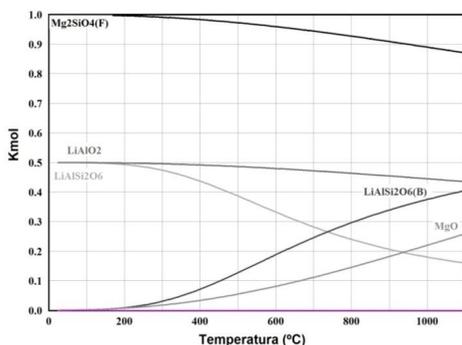


Figura 2. Modelo HSC para la mezcla  $\alpha$ -espodumeno:MgO.

### Ensayos de Calcinación

La Figura 3 muestra los productos sólidos obtenidos luego del proceso de calcinación, donde se puede corroborar que se ha producido la reacción entre el MgO y el mineral  $\alpha$ -espodumeno dando como productos  $\text{LiAlO}_2$ , forsterita y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . También se observa MgO y espodumeno en su fase  $\beta$  sin reaccionar, lo cual puede deberse a la falta de contacto entre los reactivos o tiempo de reacción.

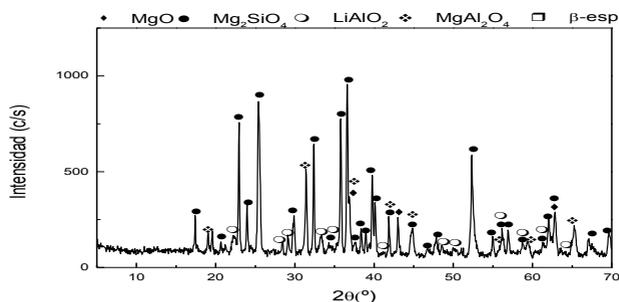


Figura 3. DRX mezcla ( $\alpha$ -espodumeno:MgO, 1:2) calcinada a 1.050°C.

La presencia del compuesto  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  se debe a que si bien la reacción (1) esta termodinámicamente favorecida, la reacción entre el MgO y el espodumeno puede ocurrir también de la siguiente manera:



Las líneas de difracción correspondientes al  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  no fueron detectadas con claridad en el difractograma presentado en la Figura 2.

### Ensayos de lixiviación

Las muestras calcinadas fueron lixiviadas para solubilizar todo el  $\text{LiAlO}_2$  y separarlo de la forsterita sintetizada. Se utilizaron las siguientes condiciones operativas: Volumen del líquido, 300 ml; velocidad de agitación, 400 rpm; tiempo de reacción, 2 horas; temperatura, 25°C. Debido a la presencia de MgO en el calcinado, las muestras fueron lixiviadas en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para evitar la precipitación del magnesio que se encontraba en exceso como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Se utilizaron dos concentraciones de ácido calculadas en función de la siguiente reacción de disolución ( $\text{Li}:\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1:1 y 1:2, respectivamente):



Los resultados del efecto del tiempo sobre la extracción de Li se presentan en la Figura 4.

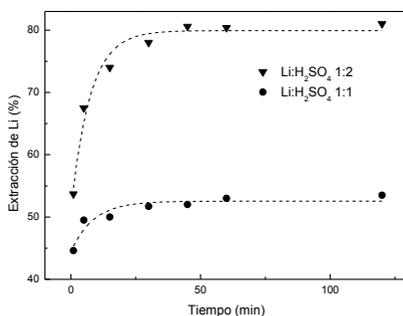


Figura 4. Efecto del tiempo de y la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre la extracción de Li.

En la Figura 4 se observa que hay un marcado efecto del tiempo de reacción sobre la extracción de Li para las dos concentraciones utilizadas. Sin embargo, por encima de los 50 min este efecto se mantiene prácticamente en los mismos valores. Las mejores extracciones se obtuvieron trabajando con una concentración Li:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:2 (80% de extracción).

Una vez transcurrido el tiempo para cada ensayo, los sólidos fueron filtrados, secados, pesados y caracterizados por DRX. En la Figura 5 se muestra el difractograma de los sólidos obtenidos luego de la lixiviación, donde se puede apreciar que luego de los ensayos de lixiviación no se observan por esta técnica las fases de LiAlO<sub>2</sub> y MgO, quedando en el sólido los compuestos forsterita, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y β-espodumeno, esto indica que la totalidad de los compuestos solubles fueron disueltos. Además, no se detectaron nuevas fases presentes en el sólido.

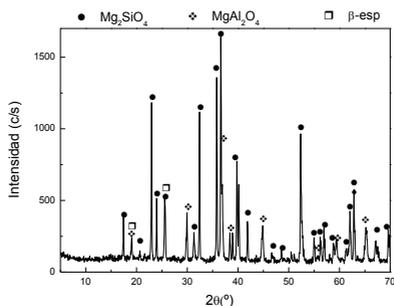


Figura 5. DRX del sólido obtenido luego de la lixiviación.

## CONCLUSIONES

La calcinación de  $\alpha$ -espodumeno con MgO resultó ser una vía útil para la extracción de litio como  $\text{LiAlO}_2$ , generando como subproductos,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (forsterita) y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Luego el  $\text{LiAlO}_2$  puede ser disuelto de manera selectiva en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , obteniéndose como resultado extracciones del 80% de Li para un tiempo de lixiviación de 120 min.

El proceso estudiado podría usarse como una forma alternativa para la obtención de sales de litio desde el mineral espodumeno con la obtención de subproductos con posibles aplicaciones tecnológicas.

## REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of Extractive Metallurgy". Editorial Wiley-VCH. 1997.
2. D.E. Garrett. "Handbook of lithium and natural calcium chloride". Elsevier. 2004.
3. B.W. Jaskula. "Lithium USGS". Minerals Yearbook. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf>>. 2013.
4. P. K. Choubey, K. M. Kim, R. R. Srivastava, J. Lee. "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering 89, 119–137. 2016.
5. P.F.A.Braga, S.C.A. França. Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e ambligonita. In: Valorização de Pegmatitos Litíferos. Editorial Martins et al. CYTED. 2011.
6. P.F.A.Braga, S.C.A.L.França, T.T.L.Silva, G.D. Rosales. Uma alternativa para extração de lítio de pegmatitos. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2015.
7. P. F. A.Braga, S.C. A.França, M.Rodríguez, G. D Rosales. Proceso alternativo de extracción de litio a partir  $\alpha$ -espodumeno com  $\text{CaCO}_3$ . Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales XIII. 2016.
8. G. D. Rosales, M. Ruiz, M. H. Rodríguez. "Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF". Hydrometallurgy 147–148, 1–6. 2014.

Activación mecanoquímica de  
 $\alpha$ -espodumeno con NaF

Mechanical activation of  
 $\alpha$ -espodumene with NaF

Rosales G. D.<sup>1/2</sup>

Resentera A. C.<sup>1</sup>

Wuilloud R. G.<sup>2</sup>

Rodriguez M. H.<sup>1</sup>

Esquivel M. R.<sup>3/4</sup>

---

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

<sup>3</sup>Centro Atómico Bariloche, (CNEA - CONICET), Avenida Bustillo km 9.5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.

<sup>4</sup>UNCo Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina  
Correo electrónico: gd\_rosales@hotmail.com



## RESUMEN

**E**l presente trabajo plantea el estudio del efecto de la molienda de alta energía de la mezcla  $\alpha$ -espodumeno/NaF. Las variables operativas estudiadas fueron, relación de carga: masa de bolas/masa de muestra (R) y tiempo de procesamiento por molienda. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía dispersiva en energías.

Los resultados obtenidos muestran que al aumentar la relación R y el tiempo de molienda se produce un cambio en los parámetros microestructurales, deformación de parámetros de celda y tamaño de cristallita, de la mezcla reactiva; los cuales fueron cuantificados en la mezcla reactiva y en los productos de molienda.

**Palabras Clave:** espodumeno, litio, molienda de alta energía, procesamiento de minerales.

## ABSTRACT

In this work, the effect of the high energy mechanical alloying on the  $\alpha$ -spodumen/NaF mixture is studied. The studied operating parameters were the balls to sample mass ratio and the processing time. Both the reactants and products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The obtained results showed that microstructure parameters, crystallite size and strain, increased as both R and milling time increased. These parameters were quantified in the reactants and milling products.

**Keywords:** spodumene, lithium, high-energy milling, mineral processing.

## INTRODUCCIÓN

Mundialmente, el litio es considerado un metal estratégico debido a sus amplias aplicaciones, tales como dispositivos de conservación y almacenamiento de energía, vidrios y cerámicas, grasas lubricantes, fármacos psiquiátricos, aleaciones especiales y componentes ópticos para equipos de análisis [1-3].

Dentro de la gran variedad de minerales conocidos de litio, el de mayor importancia económica debido a su contenido del elemento (4 - 8,03%  $\text{Li}_2\text{O}$ ), es el  $\alpha$ -espodumeno. En general, los procesos extractivos que emplean este mineral implican la calcinación a  $1.050^\circ\text{C}$  para transformarlo en su fase  $\beta$ , mucho más reactiva, seguido por una digestión ácida o alcalina [1,3-9]. Este tipo de procesamientos conllevan un gran número de etapas para la producción de compuestos, un importante gasto energético y un fuerte impacto ambiental.

Actualmente, la activación mecánica es utilizada en metalurgia extractiva para el procesamiento de minerales, mejorando los rendimientos en los procesos de calcinación, lixiviación [1,10,11]. Los procesos de molienda pueden aportar energía mecánica a sistemas reaccionantes, aumentando su superficie y generando deformaciones y defectos en la red cristalina de los sólidos. En consecuencia, se generan regiones de alta reactividad que facilitan el desarrollo de los procesos químicos en fase sólida [12]. Si bien existen numerosas publicaciones sobre activación por molienda reactiva de minerales, ésta siempre es utilizada como un paso previo a los métodos extractivos habituales, en vez de constituirse como un proceso extractivo por sí mismo. Kotsupalo y colaboradores estudiaron la activación mecánica del mineral  $\alpha$ -espodumeno en un molino de bolas de tipo planetario, reduciendo la temperatura de cambio de fase en  $200^\circ\text{C}$  debido a la ruptura de los enlaces Li-O y Al-O y produciendo la amorfización del mineral del mismo a los 30 min de molienda [11].

El presente trabajo plantea el estudio del efecto de molienda en molino de alta energía de la mezcla  $\alpha$ -espodumeno/NaF, mediante el análisis de los parámetros microestructurales (deformación de parámetros de celda y tamaño de cristalita) de los componentes de la misma. Las variables operativas estudiadas fueron, la relación de carga: masa de bolas/masa de muestra (R) y el tiempo de molienda. Los reactivos y productos fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis dispersivo en energías.

## EXPERIMENTAL

### Materiales

El mineral empleado fue  $\alpha$ -espodumeno, proveniente de la mina “Las Cuevas” situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina. En la Tabla 1 se presenta la composición química

mica del espodumeno utilizado (error analítico 5%).

Tabla 1. Composición de la muestra mineral utilizada

Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO	Otros
3,01	18,6	68,3	4,21	0,52	0,29	1,14	2,16	0,65	1,12

Las mezclas ( $\alpha$ -espodumeno/NaF) se realizaron utilizando el mineral descrito y NaF (Alkeminit, 99,1%).

### Caracterización

Los reactivos y productos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X mediante un equipo PANalytical Empyrean con fuente de Cu K <sub>$\alpha$</sub>  operado a 40 kV y 30 mA. Además, se realizó el análisis morfológico y composicional de las muestras empleando un microscopio FEI Inspect s50 equipado con detector Octane Pro (EDAX). El tamaño de cristalita y la deformación del parámetro de celda para cada muestra fue calculado utilizando el software X`pert High Score 2.1b (2.1.2) utilizando una muestra de referencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NYST).

### Equipo experimental y procedimiento

Para los ensayos experimentales se prepararon mezclas de  $\alpha$ -espodumeno:NaF con relación molar Li:Na 1:2, respectivamente, en un mortero de cerámica durante 5 minutos. Posteriormente, cada mezcla fue colocada en un molino planetario (Retsch 100) con cámara y bolas de acero inoxidable, en atmosfera de aire. Se estudiaron varios tiempos de molienda que van desde 15 a 600 minutos a una velocidad de rotación constante de 500 rpm.

El parámetro R para cada ensayo fue calculado de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$R = m_b/m_M \quad (1)$$

donde:  $m_b$ , es la masa de las bolas utilizadas y  $m_M$  es la masa de mezcla utilizada.

Durante diferentes lapsos de tiempo se tomaron alícuotas de 0,05 g de mezcla para su análisis por DRX y SEM.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización Mineralógica

En la Figura 1a y b se presentan el difractograma de la mezcla ( $\alpha$ -espodumeno/NaF) sin activación mecánica y una micrografía del mineral sin activación, respectivamente.

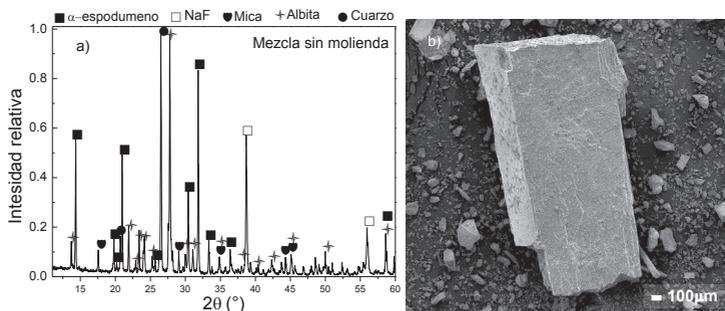


Figura 1. a) Difractograma del mineral  $\alpha$ -espodumeno. b) Micrografía de una partícula de  $\alpha$ -espodumeno.

En el difractograma presentado en la Figura 1a se observa la presencia del mineral espodumeno en su fase alfa (PDF 010711563), mica (PDF 010701869), albita (PDF 010761819), cuarzo (PDF 010782315) y NaF (PDF 010731922). Las líneas de difracción ofrecen perfiles bien definidos con una relación elevada de intensidad sobre fondo con picos esbeltos indicando la presencia de fases cristalinas. Las formas de los picos, por ejemplo en  $2\theta$ - $26^\circ$ , con perfil esbelto y fondo relativo más ancho sugieren la presencia de una distribución de tamaños de cristalita para una misma fase (cuarzo).

En la micrografía del mineral presentada en la Figura 1.b, la partícula de espodumeno concuerda con el hábito y forma del sistema cristalino de la fase estudiada ( $C2/c$ ) con crecimiento desarrollado mayoritariamente en el eje  $c$ .

### Estudio de la microestructura

En la Figura 2, se presentan los difractogramas de una muestra molida durante diferentes tiempos (15 a 600 min), con un R igual a 9,53.

Los difractogramas presentados en la Figura 2 muestran que con el

aumento del tiempo de molienda se produce una marcada disminución de la relación intensidad/fondo para los picos de las fases presentes. Adicionalmente, se produce un ensanchamiento de los picos lo que sugiere la disminución en el tamaño de cristalita. A tiempos superiores a 300 min la fase mica no puede ser detectada por la técnica de DRX.

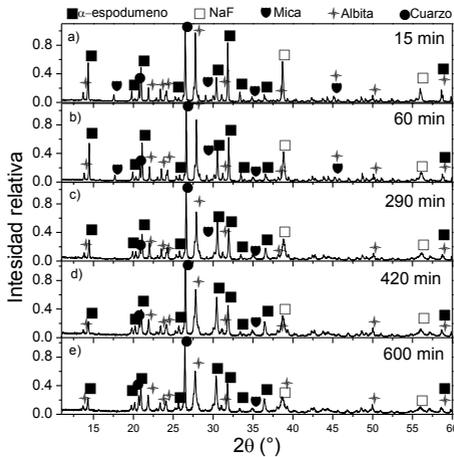


Figura 2. Difractogramas comparativos del efecto del tiempo de molienda sobre una mezcla  $\alpha$ -espodumeno/NaF ( $R=9,53$ ). a) 15 min, b) 60 min, c) 290 min, d) 420 min y e) 600 min.

A partir de estos difractogramas, se cuantificó el efecto de la molienda sobre el sistema mediante el cálculo del tamaño de cristalita ( $D$ ) y la deformación del parámetro de celda ( $s$ ) utilizando las ecuaciones descritas en (2) y (3). Los cálculos fueron realizados para los índices de difracción representativos -221 y 310 de la fase  $\alpha$ -espodumeno presente en la Figura 2.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

$$s = \frac{B}{4 \tan \theta} \quad (3)$$

En estas ecuaciones,  $B$  es el ancho estructural que resulta de la diferencia entre la muestra analizada y una referencia.  $K$  es un factor de forma asociado a la cristalita estudiada,  $\lambda$  es la longitud de onda

utilizada y  $\theta$  refiere al ángulo donde se produce la difracción.

La variación de  $D$  y  $s$  en función del tiempo de molienda se presentan en la Figura 3. Puede notarse que la fase presenta una distribución notable de tamaños de cristalita al observar las diferencias en los valores de -221 y 310 en el menor tiempo de molienda.

En esta Figura, se puede apreciar que  $D$  disminuyó notablemente con el tiempo de molienda mientras que  $s$  fue aumentando de manera lineal con el tiempo. Por encima de los 420 min no se observa una disminución considerable en el tamaño de cristalita. Asimismo, el efecto de procesamiento fue diferente para ambas familias de planos, ya que se observó una fuerte disminución relativa de  $D$  para 310 en relación a -221, llegando ambas familias de planos a valores finales similares. En las Figuras 3 y 4 las líneas que recorren los puntos son una ayuda para del lector.

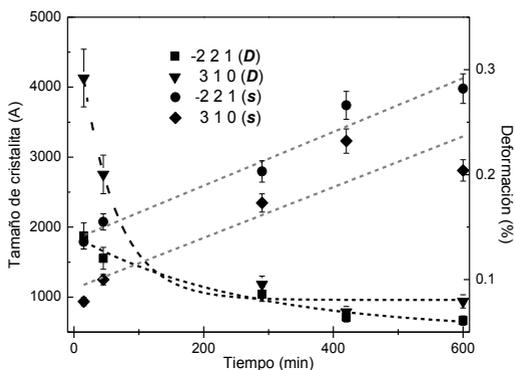


Figura 3. Efecto del tiempo de molienda sobre  $D$  y  $s$ .

El efecto que ejerce el factor  $R$  sobre  $D$  y  $s$  de la fase  $\alpha$ -espodumeno, fue estudiado mediante ensayos de molienda a 420 min con valores de  $R$  entre 4,72 y 63,7. En la Figura 4, se presentan los resultados obtenidos.

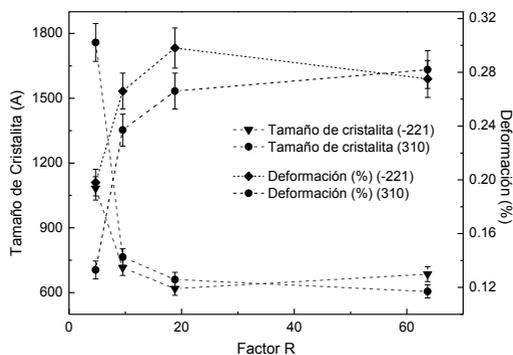


Figura 4. Efecto de R sobre  $D$  y  $s$  para la fase  $\alpha$ -espodumeno.

La Figura 4 muestra que con el aumento de R de 4,53 a 18,8 se produce un aumento exponencial de la deformación y una marcada disminución en el tamaño de cristalita, esto es esperable ya que al aumentar la energía de molienda se debería producir una mayor fragmentación de las partículas, disminuyendo consecuentemente el tamaño de los cristales que forman aquellas. A valores superiores a R 18,8 no se detecta una disminución mayor en el tamaño de cristalita ni un aumento en la deformación del parámetro de red. Este efecto observado es similar para los dos índices de difracción seleccionados (-221 y 310), lo que indicaría que el efecto de molienda es isotrópico. De esta manera, se considera 18.8 como una relación óptima para este sistema.

## CONCLUSIONES

La molienda de alta energía de la mezcla  $\alpha$ -espodumeno/NaF produce una notable disminución del tamaño de cristalita y un aumento en la deformación del parámetro de celda, para la fase  $\alpha$ -espodumeno. Al aumentar el tiempo de molienda y el parámetro R este efecto es más marcado. Por encima de los 420 min de molienda y una relación R 18,88 no se aprecian cambios marcados en  $D$  y  $s$ . Mediante difracción de rayos X se puede determinar de una manera ágil y sencilla el efecto que ejerce la molienda de alta energía sobre muestras minerales, con diferentes fases presentes en la misma

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la SeCTyP-UNCuyo y a la UNCo PI B202-2017 por el aporte financiero a este trabajo de investigación.

## REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of extractive metallurgy", Vol. IV. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1997.
2. B.W. Jaskula. "Lithium [Advance Release] USGS". Minerals Yearbook. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf>>. 2013.
3. P. K. Choubey, K. M. Kim, R. R. Srivastava, J. Lee, J. Lee. "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering 89, 119–137. 2016.
4. D. E. Garret. "Handbook of lithium and natural calcium chloride", Vol. I. Elsevier Ltd., Gran Bretaña, 2004.
5. Y. Chen, Q. Tian, B. Chen, X. Shi, T. Liao. "Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process". Hydrometallurgy 109, 43-46, 2011.
6. Q. Yan, X. Li, Z. Yin, Z. Wang, H. Guo, W. Peng, Q. Hu. "A novel process for extracting lithium from lepidolite". Hydrometallurgy 121-124, 54-59, 2012.
7. V. T. Luong, D. J. Kang, J. W. An, M. J. Kim, T. Tran. "Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite". Hydrometallurgy, 141, 8-16, 2014.
8. G. D. Rosales, M. C. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Alkaline metal fluorides synthesis as subproduct of  $\beta$ -spodumene leaching". Hydrometallurgy 139, 73-78, 2013.
9. G. D. Rosales, M. C. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF". Hydrometallurgy 147-148, 1-6, 2014.
10. A. da Luz, J. Alves Sampaio, S. França. "Tratamento de Minérios". 5ª Edição. 2010.
11. N. P. Kotsupalo, L. T. Menzheres, A. D. Ryatseb, V. V. Boldyrev. "Mechanical activation of  $\alpha$ -spodumene for further processing into lithium compounds". Theoretical Foundations of Chemical Engineering 44, 503-507, 2010.
12. T. TSuzuky, G. P. Mc Cormik. "Mechanochemical synthesis of nanopaticules". Journal of Material Science, 39, 5343-5346, 2004.

Calcinación solar de colemanita

Solar calcination of colemanite

SilvanaValdez<sup>1/2</sup>

Agustina Orce <sup>1</sup>

Blanca Abregú <sup>1/2</sup>

Horacio Flores<sup>1/2</sup>

---

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

<sup>2</sup> INIQUI-CONICET, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

Contacto: skvaldez@gmail.com



## RESUMEN

La calcinación de un borato consiste en su descomposición térmica, eliminándose su agua de hidratación e incrementando el contenido de  $B_2O_3$  del mismo. En el caso particular de la colemanita (borato de calcio), la calcinación ocurre de manera violenta y decrepita a  $400^\circ C$ , disminuyendo notoriamente su tamaño de partícula hasta tamaño de polvo. Como la ganga permanece inalterada en tamaño, la calcinación de la colemanita provoca el aumento de ley por eliminación del agua de hidratación y por separación de los gruesos (ganga).

No existen antecedentes en nuestro país del uso de energía no convencional en procesos pirometalúrgicos. En este trabajo se analiza la factibilidad de realizar la calcinación de boratos empleando energía solar. Se calcinó una muestra de colemanita del 70% de pureza en una pantalla solar de 172 cm de diámetro y profundidad de foco de 40 cm con un ángulo de inclinación de  $30^\circ$ . Se determinó la densidad de flujo de calor incidente ( $kcal/hm^2$ ) interceptada por el equipo. Dependiendo de las condiciones climáticas se obtuvo una conversión entre 45-72%. Además se midió el grado de avance a distintos periodos de tiempo durante una hora. Los resultados demuestran que es posible utilizar la energía solar como fuente de energía alternativa para calcinar y purificar colemanita.

**Palabras clave:** colemanita, calcinación, concentración, energía solar

## ABSTRACT

The calcination of borates allows to increase their  $B_2O_3$  content due to the thermal decomposition with the loss of the hydration water. In particular, the calcination of colemanite (calcium borate) occurs violently and it crackles around  $400^\circ C$ , reducing its size until becoming a dust. On the other hand, impurities and gangue remain unaltered in size; therefore, during the calcination the borate increases its law due to water elimination and gangue separation. There is no background information about the use of non-conventional energy sources applied to pyrometallurgical processes. In this paper the feasibility of calcining borates by solar energy was analyzed. A colemanite sample of 70 % purity was calcined using a dish concentrator of 172 cm

diameter and a focus depth of 40 cm, the rim angle was 30°. The heat flux-density intercepted by the equipment was determined in kcal/hm<sup>2</sup>. Conversion was between 45-72% depending on the environmental conditions. The reaction advancement was measured at different periods of time within an hour. Results show that it is possible to use solar radiation as energy source to calcine and purify colemanite.

**Palabras clave:** colemanite, calcining, concentration, solar energy

## INTRODUCCIÓN

Argentina es uno de los pocos países que dispone de variados yacimientos de boratos: los denominados “duros” (tincal, colemanita, hidroboracita), así como boratos contenidos en la costra de los salares (ulexita) o disueltos en la salmuera impregnante. Es la tercera exportadora mundial de productos del boro.

El procesamiento de los boratos depende de las propiedades y de la pureza deseada en el producto final. En sentido creciente de valor los principales productos del boro son: mineral sin procesar, concentrados, calcinados, fritas, refinados y BAVA (Boratos de Alto Valor Agregado). Dado el elevado contenido de agua de hidratación de los boratos, la calcinación se muestra como una interesante alternativa para elevar la ley (contenido en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de minerales o de sus concentrados.

La calcinación consiste en una descomposición térmica del borato, que elimina su agua de hidratación incrementando apreciablemente el contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es un proceso que se realiza a relativamente baja temperatura. Los tratamientos pirometalúrgicos de calcinación y de anhidración poseen además una importante ventaja adicional: disminuye el costo de transporte, ítem de suma importancia para los boratos, cuyos yacimientos están generalmente ubicados lejos de los puertos y muy lejos de los mercados, afectando fuertemente la competitividad del sector.

En el caso de la colemanita (borato de calcio), su calcinación ocurre de manera violenta: decrepita, disminuyendo notoriamente su tamaño de partícula hasta tamaño de polvo; simultáneamente también ocurre una disminución de su peso específico, desde 2,4 a 1,9 [1]. La descomposición térmica ocurre alrededor de los 300-450°C [1, 2]. Como la ganga permanece inalterada tanto en tamaño como en peso

específico, ocurre un incremento en la diferencia de esas propiedades que mejora las condiciones de concentración respecto de la carga sin calcinar. Celik y Cakal [2] y Şenol-Arslan et al. [3] estudiaron cómo varían las propiedades físicas con el tratamiento térmico de muestras de colemanita provenientes de diversos yacimientos de Turquía. Can et al. [4] realizaron la calcinación de colemanita empleando un horno de microondas doméstico. Encontraron que el método es ventajoso en cuanto al tiempo de procesamiento (10 minutos para alcanzar 450°C) y por una reducción de 100°C en la temperatura de transición de la colemanita a colemanita amorfa.

Los yacimientos de boratos se localizan en la región de la Puna argentina, a más de 3000 metros sobre el nivel del mar. Esta región se caracteriza por tener condiciones climáticas extremas, altos gradientes térmicos entre el día y la noche, sol diáfano y escasas precipitaciones durante el año. La probabilidad de días soleados en el invierno es de 85%. La irradiación (o insolación) es la cantidad de radiación global recibida en un punto geográfico durante un tiempo determinado y sobre una superficie conocida ( $\text{kWh/m}^2$ ) y la irradiancia es la magnitud utilizada para describir la potencia incidente sobre unidad de superficie de todo tipo de radiación electromagnética ( $\text{W/m}^2$ ). En la región la irradiación varía desde 5,5 a 7,5  $\text{kWh/m}^2$  en enero, mientras que en junio lo hace entre 4,5 y 5,5 [5]. En Salta, en días soleados la irradiancia es de 900  $\text{W/m}^2$  [6].

No existen antecedentes en nuestro país del uso de energía no convencional en procesos pirometalúrgicos, sin embargo las condiciones climáticas en la Puna hacen suponer que es factible el uso de la energía solar para llevar a cabo procesos térmicos de relativamente baja temperatura, como en el beneficio de los boratos. En este trabajo se analiza la factibilidad de realizar la calcinación de colemanita (borato de calcio) empleando energía solar.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la calcinación se empleó un concentrador solar parabólico de 172 cm de diámetro y profundidad de foco de 40 cm, con un ángulo de inclinación de 30°.

Las muestras de colemanita de 70% de pureza y tamaño entre 8-10 Mallas (ASTM) se calcinaron entre 60 y 120 minutos. Se pesaron antes y después de cada ensayo para determinar la pérdida de peso. Se

registró la temperatura a cada instante de tiempo mediante dos termocuplas ubicadas a dos alturas diferentes separadas 7 mm. Se realizaron además ensayos para determinar el avance de la reacción en función del tiempo. Para ello se pesó la misma cantidad de muestra en cada ensayo y se repitieron los mismos a distintos tiempos entre 3 minutos y una hora. Se analizó el contenido de  $B_2O_3$  antes y después de la calcinación mediante análisis químico por titulación con  $Na(OH)$  [1].

Para determinar la energía radiante incidente en la muestra ( $q_{ri}$ ) se realizaron ensayos de vaporización de agua. Para ello se colocó en el foco del concentrador un recipiente con agua a vaporizar. Los ensayos se realizaron empleando recipientes de vidrio, hierro fundido y acero ya que  $q_{ri}$  depende de las propiedades ópticas del material que recibe la radiación. La temperatura se registró a distintos tiempos. Los ensayos se realizaron a las 9 de la mañana y tuvieron una duración de una hora. En todos los ensayos el concentrador se ubicó de cara al Este, se considera que en una hora no hay variación en el ángulo de incidencia de la radiación sobre el recipiente portamuestra ya que la pantalla se ajustaba en cada instante de tiempo manualmente para mantener el foco centrado.

El calor útil se define, como la diferencia entre el calor interceptado por el portamuestra y las pérdidas por radiación y convección, de acuerdo a la ecuación 1.

$$Q_u = Q_{ri} - A_{rp}[\sigma(T^4 - T_\infty^4) + h(T - T_\infty)] \quad (1)$$

donde:

$Q_u$ : calor útil, kcal/h

$Q_{ri}$ : calor debido a la radiación reflejada por el concentrador e interceptada por el portamuestra, kcal/h

$A_{rp}$ : área de incidencia en el recipiente portamuestra,  $m^2$

$\sigma$ : constante de Boltzman,  $3,304 \times 10^{-27}$  kcal/K

T: temperatura, K

$T_\infty$ : temperatura ambiente, K

h: coeficiente pelicular de transferencia de calor, kcal/h  $m^2$  K

A su vez,  $Q_{ri}$  depende de la eficiencia óptica del material ( $\epsilon_0$ , %),

del área de apertura del concentrador parabólico ( $A_a$ , m<sup>2</sup>) y de la irradiancia ( $I_b$ , W/m<sup>2</sup>) (ecuación 2).

$$Q_{ri} = \frac{\epsilon_0 A_a I_b}{1,163} \quad (2)$$

La densidad de calor incidente ( $q_{ri}$ ) se define en la ecuación 3:

$$q_{ri} = \frac{Q_{ri}}{A_{rp}} \quad (3)$$

Conocido el calor útil y las temperaturas se puede calcular el  $Q_{ri}$  (ecuación 1) y con él la eficiencia óptica  $\epsilon_0$  (ecuación 2).

Por último, la eficiencia térmica instantánea se define de acuerdo a la ecuación 4 como:

$$\eta = \frac{Q_u 1,163}{I_b A_a} \quad (4)$$

Para determinar el calor interceptado ( $Q_{ri}$ ) se vaporizó una cierta cantidad de agua contenida en distintos recipientes: de vidrio (diámetro 18 cm), de acero inoxidable (diámetro 10 cm) y de hierro fundido (diámetro 24 cm). Como se conoce la cantidad de agua evaporada y el calor latente de vaporización a presión atmosférica, el calor incidente se calculó con la ecuación 5.

$$Q_u = \frac{m_{H_2O} \Delta H_{vap} + m_{H_2O} C_e \Delta T}{t} \quad (5)$$

Siendo  $t$  el tiempo de exposición expresado en horas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los resultados de flujo de calor y densidad de flujo de calor interceptado así como también los parámetros del concentrador solar. La relación  $q_{ri}/I_b$  es una medida de cuánto concentra el equipo la radiación solar.

Tabla 1: Parámetros del concentrador solar.

Evaporación solar de agua. Equipos empleados	$Q_{ri}$ , kcal/h	$q_{ri}$ kcal/(h m <sup>2</sup> )	$\epsilon_0$	$\eta$	$q_{ri}/I_b$
Cristalizador vidrio ( $\phi=18,5$ cm) h=8,5cm	585,7	7681,7	32,62	27,79	9,93
Hierro Fundido negro ( $\phi=24$ cm) h=11cm	971,5	7582,8	54,11	46,32	9,80
Acero inoxidable ( $\phi=10$ cm) h=1,3cm c/agua	191,0	12167,1	10,64	9,93	15,72
Acero inoxidable ( $\phi=10$ cm) h=1,3cm c/agua	217,3	13839,9	12,10	11,47	17,88
Acero inoxidable ( $\phi=10$ cm) h=1,3cm c/agua	205,1	13066,6	11,43	10,56	16,88

El calor interceptado depende de las propiedades del recipiente, en la Tabla 1 se observa que tanto el cristalizador de vidrio como el recipiente de hierro fundido tienen densidad de calor interceptado cercano a 7600 kcal/h m<sup>2</sup>. El recipiente de acero inoxidable tiene una densidad mayor, alcanzando valores promedio de 13000 kcal/h m<sup>2</sup>. La diferencia se debe a las pérdidas por radiación y convección en cada caso, según se observa en la ecuación 1. Por este motivo los ensayos de calcinación de colemanita se llevaron a cabo empleando los recipientes de acero inoxidable.

En la Figuras 1a y 1b se observa la variación de temperatura superior e inferior, medidas con dos termocuplas separadas 7 mm. La termocupla superior se ubicó debajo de una capa de 3 mm de mineral. Las figuras corresponden a los Ensayos 1 y 3 respectivamente (ver Tabla 2). En ambos ensayos se alcanza la temperatura necesaria para producir la decrepitación de la colemanita. La diferencia de temperaturas entre las termocuplas ( $\Delta T$ ), considerando la distancia entre ellas (7 mm), indicaría una baja transmisión de calor en el sentido vertical, por lo que se podría asumir el fenómeno como un proceso superficial que no se propaga hacia el interior de la muestra. El descenso brusco de las temperaturas en la Figura 1a se debió a la presencia de nubosidad.

Se observa que en ensayos desarrollados en condiciones operativas similares, se alcanzan temperaturas muy diferentes. Esto es debido a que las condiciones ambientales no se mantienen constantes, y a que el movimiento de la pantalla para mantener el foco centrado se realizó manualmente.

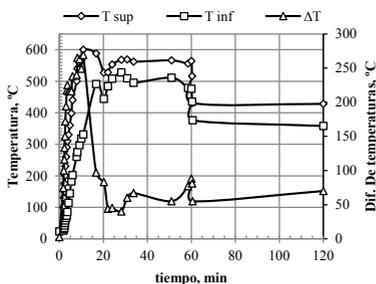


Figura 1a: Evolución de la temperatura durante la calcinación (Ensayo 1).

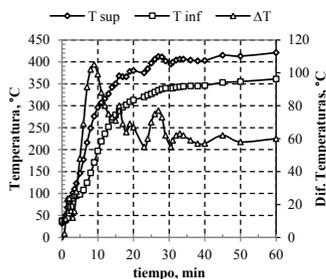


Figura 1b: Evolución de la temperatura durante la calcinación (Ensayo 3).

En Tabla 2 se muestran los resultados de tres ensayos de calcinación realizados en tiempos suficientemente largos tal que se supone que se alcanza el máximo avance posible de la reacción para las condiciones operativas empleadas.

Tabla 2: Resultados de ensayos de calcinación solar.

Ensayo	1 t:120 min	2 t:100 min	3 t:60 min
Tamaño de coleanita (35,58 %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) alimentada	8-10 Mallas	8-10 Mallas	8-10 Mallas
Pérdida de peso (ΔW); %	11,09	8,16	10,17
Grado avance (η); %	67,44	49,60	61,82
Contenido de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en >20 Mallas (ASTM); %	37,01	37,88	36,48
Contenido de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en <20 Mallas (ASTM); %	46,56	44,31	46,19
Recuperación en <20 Mallas (ASTM); %	34,28	21,83	33,50

La ley de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> creció de 35,58% en la alimentación a un 44,3-46,6 % en la fracción <20 Mallas con un grado de avance entre 50-67 %. La fracción >20 Mallas aumenta levemente el contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero es una fracción que además de ganga, también posee coleanita sin reaccionar. A pesar de haber permanecido tiempo suficiente no se alcanzan valores de conversión muy elevados. Esto demuestra que la reacción ocurre en la superficie expuesta a la radiación y que el mineral sin reaccionar de las capas inferiores ofrece una alta resistencia a la transferencia de calor.

Se realizaron también seis calcinaciones para analizar la influencia del tiempo a 3, 7, 10, 20, 30 y 60 minutos. La Figura 2 muestra la

influencia del tiempo sobre la pérdida de peso, el grado de avance y la recuperación de  $B_2O_3$  en la fracción fina (<20 Mallas).

Los resultados obtenidos son comparables con aquellos que se muestran en la Tabla 1. La máxima velocidad de cambio de las tres variables estudiadas ocurre durante los primeros 10 minutos de calcinación. Esto también demuestra la dificultad en la transferencia de calor hacia el interior de la muestra.

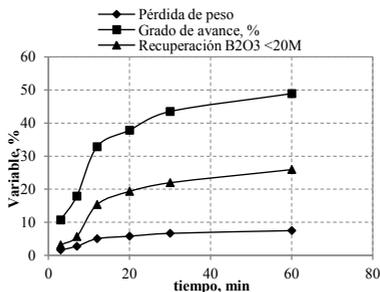


Figura 2: Evolución de la calcinación en el tiempo.

## CONCLUSIONES

Es factible calcinar colemanita empleando un concentrador solar. Dependiendo de las condiciones climáticas se obtuvo una conversión entre 45-72%.

El calentamiento ocurre en la superficie y la temperatura no se transmite fácilmente hacia el seno del lecho mineral.

Para mejorar la transferencia, y en consecuencia la conversión, el sistema tiene que ser un sistema dinámico que permita que la totalidad de las partículas se encuentren expuestas a la radiación. Los resultados alientan a continuar con la investigación orientada al diseño de un reactor experimental a escala banco-piloto que permita la obtención de índices metalúrgicos de interés industrial.

## REFERENCIAS

1. H.R. Flores. "Beneficio de los Boratos del NOA". Editorial Crisol. 2004
2. Atila G. Celik, Gaye O. Cakal. "Characterization of espey colemanite and variation of its physical properties with temperature". Physicochemical Problems of Mineral Processing 52(1);

- 66–76. 2016.
3. Dilek Şenol-Arslan, Orhan Özdemir, M. Sabri Çelik. “Investigation of Thermal Behaviour of Hisarcık and Espey Colemanites”. *Bildiriler Kitabı, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, UCTEA Chamber of Metallurgical & Materials Engineers Proceedings Book, Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi | IMMC*; 431-434. 2016.
  4. M. Fatih Can, Ahmet Helvacı, Ziya Ozgur Yazıcı, Süleyman Akpınar and Yusuf Özdemir. “Microwave Assisted Calcination of Colemanite Powders”. *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*. 2: 129; 1-5. 2016.
  5. H. Grossi Gallegos, R. Righini. “Atlas de la Energía Solar de la República Argentina”. [www.gersol.unlu.edu.ar/tecnologia.html](http://www.gersol.unlu.edu.ar/tecnologia.html).
  6. R. D. Piacentini. “Introducción a la energía del sol y la eficiencia energética”. *Concursol centro Científico Tecnológico. Rosario, CONICET*, 2003.

Disolución de zinc desde un relave industrial de flotación utilizando nitrato de sodio en medio ácido

Dissolution of zinc from an industrial flotation tailing using sodium nitrate in acid medium

Vargas, C.  
Navarro, P.  
Manríquez, J.  
Bravo, R.

---

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Avda. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, CHILE.  
cristian.vargas@usach.cl



## RESUMEN

**E**n este trabajo se estudió la lixiviación de un relave industrial de zinc, en medio ácido con la adición de nitrato de sodio, bajo distintas condiciones experimentales. El estudio incluyó la obtención de las mejores condiciones experimentales de lixiviación y la aplicación de modelos cinéticos de tipo núcleo recesivo para la determinación de parámetros cinéticos de interés.

Se encontró que el efecto del nitrato de sodio no se verifica a temperatura ambiente, y que las mejores condiciones de lixiviación fueron: 1M de ácido sulfúrico, razón sólido-líquido 1/25, 80°C y 1M de nitrato de sodio. Con estas condiciones se logró recuperar 80,93% de zinc.

El proceso de disolución del zinc desde el relave se llevaría a cabo en 2 etapas. La energía de activación de la lixiviación ácida con nitrato de sodio hasta los 40 minutos es 3,65 (kcal/mol) lo que corresponde a control difusional en capa límite. Desde 1 a 6 horas la energía de activación es 7,6 (kcal/mol) lo que implica que el control es difusional en capa de producto sólido formado alrededor de las partículas.

**Palabras Clave:** Zinc, lixiviación, relave, nitrato de sodio, ácido sulfúrico.

## ABSTRACT

In this work the leaching of an industrial tailings of zinc, in acid medium with the addition of sodium nitrate, under different experimental conditions was studied. The study included the obtaining of the best experimental leaching conditions and the application of shrinking core models for the determination of kinetic parameters of interest.

It was found that the effect of sodium nitrate is not verified at room temperature, and that the best leaching conditions were: 1M sulfuric acid, solid-liquid ratio 1/25, 80 ° C and 1M sodium nitrate. With these conditions, 80.93% zinc was recovered.

The zinc dissolution process from the tailings would be carried out in 2 stages. The activation energy of acid leaching with sodium nitrate up to 40 minutes is 3.65 (kcal / mol) which corresponds to diffusional control in the boundary layer. From 1 to 6 hours the activation energy

is 7.6 (kcal / mol) which implies that the control is diffusional in the solid product layer formed around the particles.

**Keywords:** Zinc, leaching, tailing, sodium nitrate, sulfuric acid.

## INTRODUCCIÓN

Los relaves son desechos que se originan en la etapa de concentración de minerales. Es un material que consiste en una mezcla líquida-sólida de partículas finas conformados principalmente por ganga o materiales inertes. Estos minerales remanentes se encuentran en muy bajas concentraciones las que no permiten la recuperación por métodos de explotación tradicionales, por lo que normalmente se depositan en tranques o embalses especialmente construidos para ellos [1].

En la actualidad, se ha puesto en especial atención en la revalorización de los pasivos mineros, específicamente la obtención de especies valiosas a partir de ellos. En este contexto, las técnicas hidrometalúrgicas se presentan como una alternativa de recuperación de especies desde los relaves, aun considerando que las principales especies a recuperar se encontrarían en forma de sulfuros, cuya dificultad de extracción hidrometalúrgica es bien conocida [2].

Las especies sulfuradas de diferentes metales de interés presentan dificultades cinéticas en su tratamiento hidrometalúrgico debido a la formación de azufre elemental cuando se disuelven en medio ácido. Por ello, el tratamiento hidrometalúrgico de estas especies requiere de la disolución oxidativa en medio ácido, en donde el nitrato de sodio aparece como uno de los agentes oxidantes que se ha utilizado con éxito en la disolución de especies sulfuradas de cobre y zinc [3-6].

Este trabajo tiene por objetivo determinar las mejores condiciones de disolución de zinc y algunas características mecanísticas, para el tratamiento hidrometalúrgico de un relave industrial utilizando nitrato de sodio en medio ácido.

## PARTE EXPERIMENTAL

En este estudio se trabajó con muestras de un relave industrial proveniente de una faena minera de la región metropolitana en Chile, ácido sulfúrico de 98 % de pureza y nitrato de sodio de 99% de pureza. Para la preparación de las soluciones de lixiviación se utilizó agua destilada y desionizada. El relave presentó un P80 de 59,56 mm y 0,94% de Zn. Las principales especies mineralógicas presentes en el

relave muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales especies mineralógicas presentes en el relave industrial.

<b>Especie</b>	<b>Fórmula Química</b>
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
Pirita	FeS <sub>2</sub>
Esfalerita	ZnS
Anglesita	PbSO <sub>4</sub>
Silicato de calcio	Ca <sub>1,5</sub> SiO <sub>3,5</sub> - H <sub>2</sub> O

Las pruebas de lixiviación se realizaron con agitación mecánica de 400 rpm, en un reactor de vidrio de 400 ml de capacidad, con un volumen de solución constante de 250 ml. Las variables analizadas para este trabajo fueron concentración agente oxidante, concentración de ácido sulfúrico, razón sólido líquido y temperatura. Los ensayos se realizaron durante 6 horas, tomando muestras de aproximadamente 6 ml cada cierto intervalo de tiempo, las cuales fueron posteriormente llevadas a análisis de absorción atómica por Zn en solución. Los niveles de las variables estudiadas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables de lixiviación estudiadas.

<b>Variable</b>	<b>Nivel</b>
Concentración de NaNO <sub>3</sub> , M	0,1 - 0,5 - 1,0 - 1,5
Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , M	0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,5
Razón S/L	1/50 - 1/25 - 1/12,5
Temperatura, °C	20 - 40 - 60 - 70 - 80

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Efecto de la concentración de nitrato de sodio.**

En la Figura 1 se muestra el efecto de la concentración de nitrato de sodio en la disolución de Zn, con las siguientes condiciones: 1,0 M de ácido sulfúrico, razón sólido/líquido de 1/25 y 20°C. Los resultados obtenidos señalan que en las condiciones de trabajo la presencia del agente oxidante no tiene un efecto relevante, pero si se define que con 1,0 M de nitrato de sodio se pueden obtener recuperaciones de zinc aceptables, en torno a 40% en este caso.

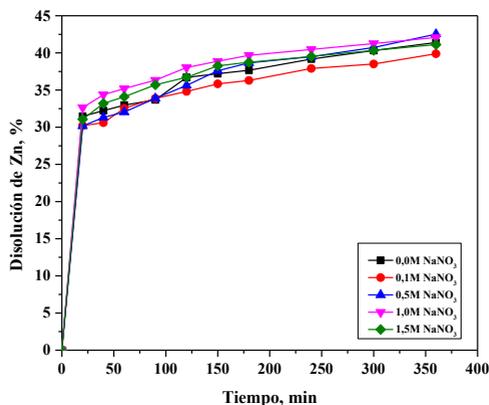
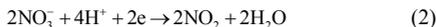
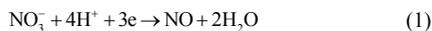


Figura 1. Efecto de la Concentración de Nitrato de Sodio en la Disolución de Zn.

Estos resultados no pueden ser determinantes para poder evaluar el efecto del agente oxidante, debido a que la recuperación con la adición de nitrato y sin la adición de este, son muy similares a 20°C. Posiblemente el oxidante no está surtiendo efecto a dicha temperatura, ya que el ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) no se estaría descomponiendo en los gases oxidantes que provocarían el efecto oxidante necesario para obtener la condición termodinámica para la disolución del Zn desde ZnS. La descomposición de ion nitrato estaría dada por las siguientes reacciones:



Como estas reacciones no estarían ocurriendo, se necesitaría una temperatura más elevada para promover la descomposición del ion nitrato y poder observar claramente los efectos del nitrato de sodio.

### Efecto de la concentración de ácido sulfúrico.

El efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la disolución de zinc se estudió para las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 0,5; 1,0; 1,5, y 2,5 M a 20°C, en una solución conteniendo 1,0M de  $\text{NaNO}_3$  y una razón sólido/líquido de 1/25. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.

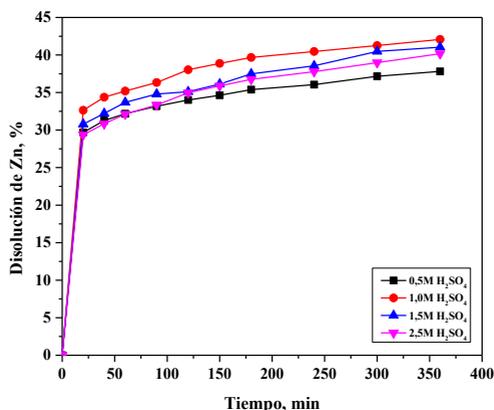


Figura 2. Efecto de la Concentración de Ácido Sulfúrico en la Disolución de Zn.

La mayor recuperación de zinc se obtuvo con 1,0 M de ácido sulfúrico, con un 42,07 %, para 0,5 M se obtiene una recuperación de 37,82%, a 1,5 M un 41,04% y a 2,5 M un 40,17%,

La recuperación de 1 M, 1,5 M y 2,5 M son muy similares, por lo que trabajar sobre 1 M no afectaría en la recuperación de zinc, no obstante, bajo 1 M si pudiera tener repercusiones, debido a que la curva de 0,5 M se mantiene constantemente por debajo y con una diferencia notoria.

### Efecto de la razón sólido/líquido.

El efecto de la relación sólido/líquido en la disolución de zinc se estudió para tres diferentes razones sólido/líquido a 20°C en una solución que contenía 1,0 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1,0 M de NaNO<sub>3</sub>. Como se muestra en la Figura 1, la extracción de zinc aumenta con la disminución en la cantidad de sólidos; esto fue causado por el aumento en el ácido disponible por unidad de sólido. La mejor recuperación de zinc se obtuvo para razón 1/25, donde se logra recuperar un 42,07% de zinc.

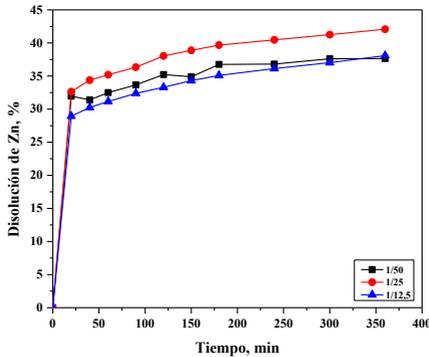


Figura 3. Efecto de la Razón S/L en la Disolución de Zn.

### Efecto de la Temperatura.

En la figura 4 se muestra el efecto de la temperatura en la disolución de zinc. Estas experiencias se realizaron bajo las siguientes condiciones experimentales: 1,0 M de  $\text{NaNO}_3$ ; 1,0 M de ácido sulfúrico y razón solido/líquido de 1/25.

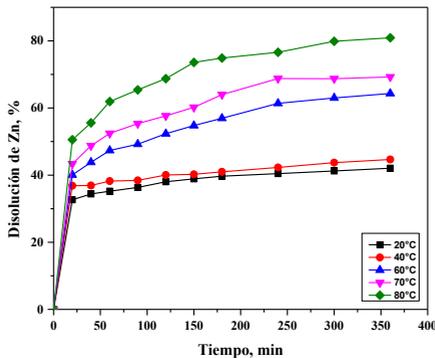
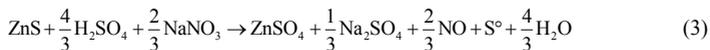


Figura 4. Efecto de la Temperatura en la Disolución de Zn.

Como se puede observar, al aumentar la temperatura del sistema se obtienen recuperaciones bastantes altas, para 20°C se alcanza una recuperación de 42,07%, a 40 grados se alcanza 44,68%, a 60 grados un 64,32%, a 70 grados un 69,26% y a 80 grados se alcanza un 80,93%. La temperatura por sobre los 40°C podría favorecer la

descomposición del ion nitrato a los gases oxidantes que se mostraron en las ecuaciones (1) y (2). Con ello, la disolución del zinc se podría representar por las siguientes reacciones:



### **Análisis cinético.**

Se ajustaron modelos del tipo núcleo recesivo, con y sin formación de producto sólido, pero no se obtuvieron ajustes adecuados que permitieran obtener conclusiones mecanísticas del proceso de disolución del zinc con nitrato de sodio en medio ácido. Entonces, el proceso se dividió en 2 etapas: una primera etapa de hasta 40 minutos de proceso y la segunda etapa desde 40 minutos hasta 6 horas de proceso. Con ello, se obtuvo que para la primera etapa el modelo que mejor se ajusta es el modelo sin formación de producto sólido obteniéndose una energía de activación de 3,65 kcal/mol lo que señala un control difusional en el film. Para la segunda etapa el modelo que mejor se ajustó fue aquel con formación de producto sólido, el cual entregó una energía de activación de 7,6 kcal/mol que implicaría que la etapa mas lenta del proceso es la difusión en capa de producto sólido.

### **CONCLUSIONES**

Se realizaron pruebas de lixiviación de un relave industrial, utilizando nitrato de sodio en medio ácido para disolver el zinc presente. El zinc se encuentra a la forma de esfalerita, ZnS. El nitrato de sodio tiene efecto en la disolución de zinc desde especies sulfuradas cuando se trabaja por sobre los 40°C, la temperatura produce la descomposición del ion nitrato en gases oxidantes que otorgan la condición termodinámica para disolver el zinc. Fue posible obtener recuperaciones de zinc por sobre 60% cuando se trabajó con temperaturas por sobre los 40°C, 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M de NaNO<sub>3</sub> y razón S/L de 1/25. La mayor recuperación de zinc fue de 80,93% cuando se trabajó con las condiciones anteriores y a 80°C.

El análisis cinético reveló que el proceso de disolución de zinc se llevaría a cabo en 2 etapas, en los primeros 40 minutos la etapa controlante sería la difusión en capa límite mientras que para tiempos

superiores a 40 minutos el proceso estaría controlado por la difusión en la capa de azufre elemental que se forma alrededor de las partículas.

## REFERENCIAS

1. B. Wills, J. Finch. "Mineral Processing Technology", Butterworth-Heinemann. 8<sup>th</sup> edition. 2015.
2. C. Vargas, A. Arancibia, P. Navarro. "Caracterización y estudio de la lixiviación ácida de relaves antiguos provenientes del proceso de flotación de minerales sulfurados de cobre". *Remetallica*. 9, 11-16. 2013.
3. M. Sokic, B. Markovic, V. Matkovic, D. Zivcovic, N. Strbac, J. Stojanovic. "Kinetic and Mechanism of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid solution". *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 48(2), 185-195. 2012.
4. M. Sokic, S. Radosavljevic, B. Markovic, V. Matkovic, N. Strbac, Z. Kamberovic, D. Zivcovic. "Influence of chalcopyrite structure on their leaching by sodium nitrate in sulphuric acid". *Metall. Mater. Eng.* 19(1), 53-60. 2014.
5. M. Hasani, S.M.J. Koleini, A. Khodadadi. "Kinetics of Sphalerite leaching by Sodium Nitrate in Sulfuric Acid". *Journal of Mining and Environment*. 7(1), 1-12. 2016.
6. M. Sokic, B. Markovic, D. Zivcovic. "Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid". *Hydrometallurgy*. 95, 273-279. 2009.

Ensayos de recuperación de oro desde carbon fino residual cargado por via hidrometalurgica

Tests of gold recovery from fine carbon by hydrometallurgy

Antonella Velazco<sup>1</sup>  
Martin Onorato<sup>2</sup>  
Fernando Torres<sup>1</sup>

---

1. Instituto de Investigaciones Mineras. Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca. Maximio Victoria N° 55. (4700) Catamarca. Argentina. velantonella@gmail.com.  
2. Minas Argentinas S.A.



## RESUMEN

**E**l objetivo de este trabajo es estudiar el tratamiento hidrometalúrgico para la recuperación de oro a partir de carbón fino residual cargado con oro, aplicando la metodología para transferir oro a trozos de carbón fresco, utilizando un medio de transferencia acuoso. Como resultado del proceso, el oro adsorbido en el carbón fino se transfiere al carbón grueso. Las primeras pruebas se llevaron a cabo en un lote a escala de laboratorio para determinar el efecto de las diferentes variables involucradas en la transferencia de oro a partir del carbón fino residual cargado a trozos de carbón grueso. Definidas las variables, se realizaron 53 ensayos, considerando las variables de proceso óptimas previamente determinadas, obteniendo resultados con 90% de nivel de confianza, 9% de error y una desviación estándar de 0,5. Los mejores resultados se obtuvieron con una concentración de cianuro de 2.000 ppm; pH 12,5, tiempo de ciclo de seis horas y la aplicación de tres ciclos de transferencia. Cada ciclo de transferencia requiere el medio de adaptación antes de comenzar el siguiente ciclo, cuantificado mediante la adición del 50% de la concentración de cianuro a la transferencia.

**Palabras Clave:** Carbón activado, solución cianurada, Carbón cargado de Oro, adsorción.

## SUMMARY

The objective of this work is to study the hydrometallurgical treatment for gold recovery from residual fine coal loaded with gold, applying the methodology to transfer gold fresh lump coal, using an aqueous transfer medium, as a result of the process of the gold adsorbed on the fine coal is transferred to lump coal. First tests were carried out at laboratory scale batch to determine the effect of different variables involved in the transfer of gold from residual fine coal lump coal charged to cool. Defined variables, 53 trials were carried out, considering the optimum process variables previously determined, obtaining results with 90% confidence level, 9% error and a standard deviation of 0,5. The best results were obtained with a cyanide concentration of 2.000 ppm; pH 12,5, cycle time of six hours, and the application of three transfer cycles. Each transfer cycle, requires the adaptation

medium before starting the next cycle, quantified by adding 50% of the concentration of cyanide to the transfer.

**Keywords:** Activated carbon, cyanide solution, Charcoal Gold, adsorption.

## INTRODUCCION

Las Plantas de ADR (Adsorción-Desorción-Recuperación), utilizan una tecnología de recuperación de oro desde soluciones de oro, de adsorción en carbón activado y generan un residuo de carbón fino que contiene oro de muy alta ley. Esto representa una importante fuente de ingresos adicionales. En el proceso, el carbón utilizado reduce su tamaño por atrición (abrasión mecánica), llegando a generar carbono residual fino cargado con oro. Esta es una situación habitual de todas las plantas que emplean carbón activado en hidrometalurgia de oro, su principal problema, es que debido a problemas hidrodinámicos (elutriación), el carbón fino no puede eluirse mediante el debido proceso de elusión en la planta de procesamiento. El carbón fino residual tratado en este trabajo corresponde al carbón - # 20 ASTM producto del proceso de recuperación de oro utilizando carbón activado aplicado en la planta de tratamiento de la minería.

Hemos estudiado la recuperación de oro del carbón fino cargado en contacto con carbón activado fresco y una solución acuosa de cianuro de sodio como reactivo de transferencia para formar una suspensión agitada de carbón grueso y solución de cianuro de carbón fino, esta técnica es desarrollada por Eric M, Hill y Hsing Kuang Lin (2001)[1]. El carbón grueso se retiene en la suspensión formada en la operación de mezclado por agitación continua durante un período de tiempo suficiente para transferir el oro del carbón fino cargado de oro al carbón grueso nuevo, por lo que el carbón se convierte en carbón grueso cargado de oro, y el carbón fino se convierte en carbono con bajo contenido de oro. A lo largo de los ensayos, la suspensión se mantuvo a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Después de que se completa el período de transferencia, cuando el contenido de oro del carbón grueso y fino tiende a igualarse, la mayor parte del carbono cargado de oro se separa de la suspensión mediante tamizado, dejando una suspensión libre de carbón grueso, con carbón fino agotado en oro. El oro se puede recuperar de este carbón grueso

mediante cualquier método adecuado, incluida la técnica de lixiviación con cianuro y el método de extracción electrolítica [2].

La solución de transferencia consiste en cianuro de sodio a una concentración de entre 0,05% y 0,2%. El carbón grueso agregado en la etapa de mezclado del método descrito es “nuevo”, es decir, no se ha utilizado previamente en un proceso de recuperación. Se puede transferir más oro del carbón fino cargado con oro al carbón grueso repitiendo los pasos de transferencia y separación que llamamos “ciclo de transferencia”, mejorando así la recuperación final.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Análisis de variables en el proceso de transferencia de oro del carbón fino residual cargado al carbón grueso:**

Procedimiento: Primero definimos las variables estudiadas. Se seleccionaron: la concentración de cianuro, el pH de la solución, la relación sólido-líquido del tiempo de suspensión y la cantidad de ciclos de agitación. Las condiciones de los ensayos realizados se muestran en la Tabla 1. Se tomó carbón fino cargado con oro y se coloca en una botella tapada de una capacidad de 5 L en contacto con carbón activado nuevo y una solución acuosa de cianuro de sodio para formar una suspensión agitada de carbón grueso y solución de carbón fino. La suspensión formada en la operación de mezclado se agitó continuamente en una mesa rotativa mientras que el oro se transfirió del carbón fino al carbón grueso. La suspensión se mantuvo a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). El carbón grueso se mantuvo en suspensión durante un período de tiempo suficiente para que el oro se transfiriera del carbón fino cargado de oro al carbón fresco y grueso, por lo que el carbón grueso se cargó con oro y se descargó el carbón fino. El carbón grueso cargado de oro se separó de la suspensión mediante un tamiz (serie ASV # 20) que contuvo al carbón grueso, dejando así una suspensión libre de carbón grueso y que contenía carbón fino empobrecido en oro; completando así una etapa o ciclo de transferencia. La suspensión resultante de la separación del carbón fino del carbón grueso contiene oro agotado, que se reutiliza para iniciar un nuevo ciclo de transferencia, añadiendo carbón fresco; el proceso se repite para completar tres etapas o ciclos de transferencia de oro.

Tabla 1. Pruebas de condiciones y resultados.

Condiciones del ensayo						Resultados			
Relación carbón fino/grueso	Solución de transferencia		% Sp	Tiempo del Ciclo (Hs)	N° ciclos	Recuperación (%)/ciclo			Total recuperación n (%)
	Cianuro (ppm)	pH				1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	
1:1	2.000	12,5	20,0%	6	3	58,44	29,82	3,26	91,52
1:1	1.000	12,5	20,0%	6	3	41,61	34,42	8,17	84,20
1:1	1.000	12,5	20,0%	4	3	26,80	18,30	5,12	41,10
1:1	1.000	12,5	16,0%	6	3	51,43	24,43	4,65	80,51
1:1	500	12,5	30,0%	4	3	42,50	21,67	3,20	67,37
1:1	500	11,5	30,0%	4	3	27,84	29,02	2,15	59,01
1:1	200	12,5	16,0%	6	3	41,50	22,31	4,49	68,30
1:1	200	12,5	14,7%	4	3	58,73	2,73	5,36	66,82
1:1	200	12,5	25,0%	4	3	34,38	32,42	16,50	83,30

Los cálculos se basan en la ecuación de recuperación que se presenta a continuación:

$$Rec = \frac{Cc}{Ff} * 100 \quad (1)[3]$$

Dónde C es el peso del carbón al final del ciclo [Ton]; c el contenido de oro en carbono al final del ciclo [gr / ton]; F el peso de carbón de alimentación inicial, [Ton] y f el contenido de oro inicial de carbón [g/Ton]

### Pruebas de análisis determinista para transferir oro:

Para tener pruebas cuyos valores de precisión y nivel de confianza sean cuantificables, se realizaron pruebas de repetición basadas en el teorema del límite central y considerando la aplicación de las condiciones óptimas obtenidas de las pruebas realizadas para determinar la influencia de las variables en el proceso. Siguiendo la metodología operacional descrita para el análisis de las variables pero considerando condicionar 2.000 ppm de NaCN en los medios de transferencia para comenzar cada nuevo ciclo, se realizaron 53 ensayos de transferencia en muestras de oro fino residual cargado con oro, a carbón activado nuevo, considerando los valores óptimos de las variables analizadas, y se encontró que, en promedio, el 97% del oro en carbón fino residual se transfiere al carbón activado reciente. Las condiciones bajo las cuales se realizaron las pruebas son a 11,5 pH, 2.000 ppm de Cianuro, 20%Sp, 1:1 relación carbón fino: grueso y 3 ciclos de 6 hs cada uno.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Efecto del tiempo en el ciclo de recuperación

Variando el tiempo de agitación se observó una marcada influencia en la recuperación, logrando recuperaciones de transferencia de 91,52% de oro, desde el carbón fino residual cargado con oro, utilizando tres ciclos de 6 horas cada uno.

### Efecto de la concentración de cianuro en la recuperación

Comparando pruebas a concentraciones de 1.000 y 200 ppm NaCN se demuestra que la recuperación es mayor cuando la solución de transferencia tiene mayor contenido de NaCN ppm, alcanzando 80,51% de recuperación en solución con 1.000 ppm de NaCN en comparación con 68,30% obtenido en solución con 200 ppm de NaCN (ver figura 1). Por lo tanto, el aumento en la concentración de cianuro en la solución de transferencia produce efectos positivos durante la transferencia de oro desde el carbón activado fino al grueso.

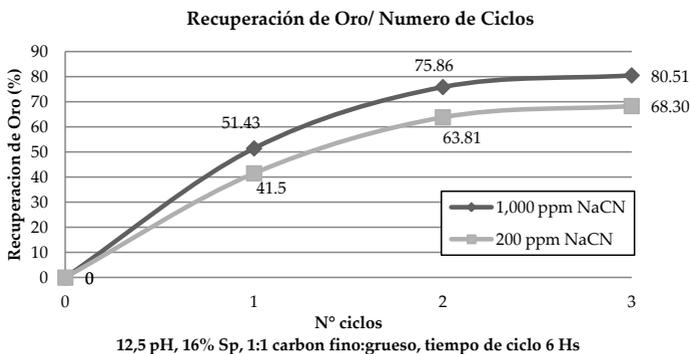


Figura 1. Efecto de la Concentración de Cianuro en el proceso de transferencia de oro.

### Efecto del pH en la recuperación

La solución de transferencia de ensayos a pH 11,5 y 12,5 demuestra que al aumentar el pH en la solución de transferencia se modifica favorablemente el paso de oro desde el carbón fino residual cargado al carbón grueso fresco de 59,01% a 67,37% respectivamente. Ver figura 2.

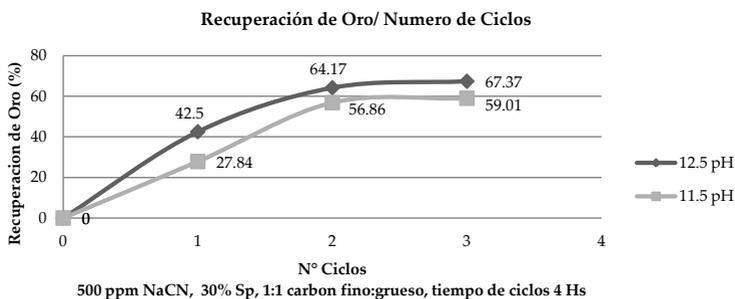


Figura 2. Efecto del pH en el proceso de transferencia de Oro.

### Relación sólido: líquido versus recuperación total

Las pruebas muestran que durante un ciclo de 4 horas, a medida que aumenta la relación de sólidos líquidos, la cinética de reacción es más lenta. Sin embargo, para realizar un segundo y tercer ciclo de transferencia de oro desde carbón fino residual a carbón grueso nuevo, se verifica el efecto opuesto.

### Consumo de cianuro durante el proceso de transferencia

La concentración de cianuro de sodio libre en el eluato y el pH natural se controló con y sin carbón activado. Sin carbón activado, el nivel de cianuro de sodio se mantuvo casi constante durante la agitación. La introducción de carbón fino cargado en la transferencia condujo a la disminución de cianuro de sodio en la solución. Cuando el pH comenzó a disminuir, la concentración de transferencia de oro presentó un comportamiento similar. Se determinó que en el proceso de transferencia, el consumo de cianuro al final de un ciclo era la mitad del cianuro inicial en el medio de transferencia.

Para determinar la influencia de todas las variables estudiadas a través de Minitab® [4] para diseñar experimentos, procedemos a ingresar al software los resultados de las pruebas. En los resultados del diseño del experimento, que se han reflejado en la figura 3, vemos que el ciclo de tiempo de agitación para la transferencia de oro de carbón fino cargado a carbón activado grueso fresco tiene un efecto

muy significativo en comparación con la concentración de cianuro en la transferencia solución.

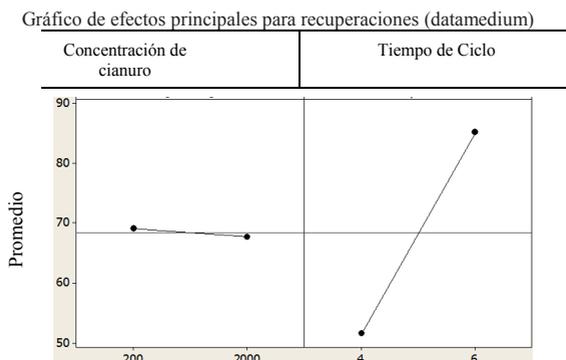


Figura 3. Comparación de la influencia de las variables concentración de cianuro y tiempo del ciclo en el proceso de transferencia.

### Análisis determinista de los resultados de los datos-Representación:

La transferencia de oro desde carbón fino residual cargado hacia carbón fresco, en los 53 ensayos, se realizó siguiendo el procedimiento descrito: a pH 11,5, 2000 ppm de NaCN, tres ciclos de transferencia de 6 horas cada uno. Con un nivel de confianza del 90% y un error del 9% se determinó que, en promedio, el 97% del oro se transfiere del carbón fino residual cargado hacia carbón fresco. Los cálculos de los mismos se muestran en la figura 4. Antes del inicio de cada nuevo ciclo de transferencia, es necesario ajustar el pH y la concentración de cianuro en la solución de transferencia.

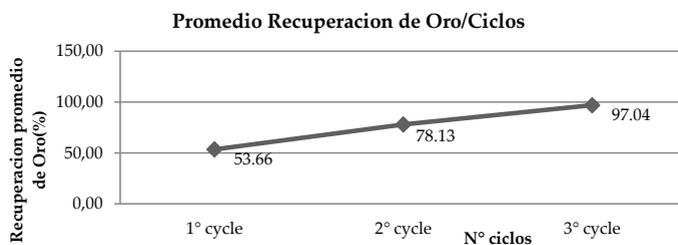


Figura 4. Recuperación promedio en cada ciclo de transferencia de oro

Tabla 2. Estadísticos de la recuperación de oro (%) en diferentes ciclos

	<b>Mínimo</b>	<b>Q1</b>	<b>Media</b>	<b>Q2</b>	<b>Máximo</b>
<b>1º ciclo</b>	23,38	41,64	55,05	64,16	82,11
<b>2º ciclo</b>	10,43	17,55	22,40	30,17	47,56
<b>3º ciclo</b>	0,75	7,87	14,47	23,05	49,84

## CONCLUSIONES

- Se estudió el efecto de diferentes variables en la transferencia de oro desde el carbono fino residual al carbono grueso fresco, obteniendo como variables óptimas: Concentración de 2.000 ppm de cianuro, pH 11,5 y tiempo de ciclo de 6 horas, requiriendo cianuro añadido al comenzar un nuevo ciclo de un 50% del cianuro contenido al comenzar el ciclo anterior.
- Se determinó que en el proceso de transferencia el consumo de cianuro al final de un ciclo era la mitad del cianuro inicial en el medio de transferencia.
- Se realizó la transferencia de oro del carbón grueso a fino a niveles fijos de 2.000 ppm de NaCN y pH 11,5.
- Se determinó que durante tres ciclos, de 6 horas cada ciclo, se produce una transferencia de oro del 97% en carbón fino con un nivel de confianza del 90% y un error del 9%.

## REFERENCIAS

1. Eric M. Hill y HsingKuang Lin. Método de recuperación de oro del residuo de carbono fino de un proceso de recuperación de oro de carbono grueso (2001).
2. J.S.J. Van Deventer. Factores que afectan la elución del cianuro de oro del carbón activado, (1994).
3. Esteban M. Domic M. Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones, (Agosto 2001).
4. Minitab® 15, Statitical Software. www.minitab.com

Importancia del cianuro en la  
cinética y recuperación de oro

Value of cyanide in kinetic and  
gold recovery

Barrionuevo, G.A.  
Vega, D.H.

---

Facultad de Tecnología y Cs. As.-Universidad Nacional de Catamarca-Maximio  
Victoria 55, gabriel\_abc@hotmail.com



## RESUMEN

Se ha investigado el comportamiento del cianuro en la disolución de oro, para ver la influencia de la concentración de cianuro en la cinética y en la recuperación, tanto en la solución aglomerante como en la lixivante; y de esta forma optimizar el cianuro que se utiliza en la planta industrial para disminuir su consumo. Para la realización de este trabajo se tomaron muestras de mineral, realizándose ensayos en columnas a escala de laboratorio. El mineral que se ensayó presenta oro en cuarzo y también tiene plata. La presencia de sulfuros y de oro grueso es muy escasa. La ley de oro fue 1,3 g/t, solo se evaluó la cinética y la recuperación de oro en los ensayos.

La aglomeración se llevó al 10% de humedad y se hizo con cal, y cianuro a diferentes concentraciones. La solución lixivante tuvo una concentración de cianuro variable de 500 a 800 ppm y la tasa de riego fue de 13 l/m<sup>2</sup>xh. La granulometría fue de -7/16”.

Se ha encontrado que aglomerando con una concentración de 12500 ppm (NaCN) se obtenía una mejor cinética.

En general se tuvo una recuperación de oro, de alrededor de 80% y la cinética variaba cuando la concentración de cianuro, sobre todo en la aglomeración, se disminuía. Inclusive en una columna se lixivió sin aglomerar, y se llegó a recuperar el 79,8% de oro, pero se demoró 2 días más en alcanzar dicha recuperación.

En todos los ensayos las recuperaciones alcanzadas fueron muy similares, pero el tiempo en alcanzar las mismas fue diferente debido a las distintas cinéticas.

**Palabras clave:** cianuro, lixiviación y cinética.

## ABSTRACT

The behavior of the cyanide in the gold solution has been tested to see the influence of the cyanide concentration on the kinetics and recovery, both in the binder solution and in the leaching; and in this way, optimize the cyanide that is used in the industrial plant to reduce the consumption of it. In order to carry out this work, samples of ore were taken, carrying out tests in columns at laboratory scale to evaluate gold recovery and kinetics. The mineral tested has gold in

quartz and also has silver. The presence of sulphides and coarse gold is very scarce. The chemical assay was  $1.3 \text{ g t}^{-1} \text{ Au}$ , only kinetics and gold recovery were assessed in trials.

The agglomeration was brought to 10% humidity and made with lime, and cyanide at different concentrations, the leaching solution has a variable cyanide concentration of 500 to 800 ppm and the irrigation rate was  $13 \text{ l / m}^2 \times \text{h}$ . The granulometry was  $-7/16 \text{ ''}$ .

It has been found that agglomerating at a concentration of 12500 ppm (NaCN) gave better kinetics.

In general there was a recovery of gold, around 80%. The one that varied most was the kinetics when the concentration of cyanide, especially in the agglomeration, decreased. Even in one column it leached without agglomeration, and 79.8% of gold was recovered, however it took 2 more days to reach that recovery.

**Keywords:** cyanide, leaching, kinetic.

## INTRODUCCIÓN

La lixiviación consiste en efectuar la disolución total o parcial de un sólido. En caso de la cianuración [1] una de las formas es percolación de pilas construida con mineral de baja ley.

Si bien la lixiviación es un proceso electroquímico, para acelerar y mejorar su cinética se aplican métodos de intervención externa, para acelerar el rendimiento cinético de dicho proceso, una de las formas es a través de la aglomeración.

Adicionalmente durante el aglomerado se agrega solución cianurada, para aprovechar el curado, durante el cual se comienza el proceso de lixiviación.

Una vez formada la pila de lixiviación la misma debe conservar las propiedades de alta permeabilidad líquida y gaseosa, correspondiente al producto poroso formado durante la aglomeración [2, 3].

A partir de aquí es que comienza la lixiviación, mediante riego por goteo o aspersión.

En Farallón Negro con cierta frecuencia se presenta la situación que se explica a continuación y que motiva este trabajo.

Farallón Negro cuenta con una planta de trituración de mineral que alimenta a las pilas de lixiviación con una capacidad de 700 t/d [1]. El total de la producción diaria se aglomera con cianuro y se apila para su

posterior lixiviado. El objetivo del trabajo fue estudiar la posibilidad de disminuir la cantidad de cianuro en la aglomeración. También se investigó el comportamiento de la lixiviación sin aglomerar, ya que en ciertas ocasiones, por rotura o mantenimiento del equipo de aglomeración éste queda fuera de servicio. Además, se evaluó que efecto tenía modificar la concentración de cianuro en la solución lixivante.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

El trabajo de investigación fue realizado en el Yacimiento Farallón Negro (YMAD). Se realizó en una columna a escala de laboratorio con mineral triturado en la planta industrial. La granulometría del mineral a lixiviar en las columnas es – 7/16”.

La tasa de riego no fue una variable a estudiar, se mantuvo alrededor de 13 l/m<sup>2</sup>xh. Y la razón de lixiviación que se pretendía alcanzar era de 3 m<sup>3</sup>/t [4].

La tasa de riego del ensayo N° 3 fue 5 l/m<sup>2</sup>xh, debido que fue el primer ensayo con mineral sin aglomerar y podía presentar inundación. Pero al observar en los primeros cinco días que la columna no presentaba signo de inundación se subió la tasa a 7 l/m<sup>2</sup>xh. Posteriormente la tasa se elevó a 13 l/m<sup>2</sup>xh, que era la tasa estándar para todos los ensayos, finalmente se llevó a 15 l/m<sup>2</sup>xh para alcanzar una razón de lixiviación, aproximadamente, de 3 kg/l.

VARIABLES MEDIDAS EN LOS ENSAYOS:

- % Humedad del mineral
- % Saturación
- Tasa de riego
- Razón de lixiviación
- Concentración de la solución lixivante
- Concentración de la solución aglomerante
- Humedad del aglomerado al 10%
- Humedad retenida

Los ensayos se hicieron en columnas con una altura de 2 m y un diámetro de 20 cm.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los resultados obtenidos con las diferentes condiciones de lixiviación. Las Figuras 1, 2 y 3,

muestran las curvas de recuperación de oro vs. tiempo para los ensayos realizados.

Para resaltar, podemos indicar al ensayo 1 (Tabla 1), como el de mayor cinética y recuperación, mientras que los ensayos 8 y 9, son sin y con aglomeración [5], respectivamente, y alcanzan la misma razón de lixiviación con 3 días de diferencia. Esto nos indica como favorece la aglomeración en la velocidad de percolación de la solución rica.

Tabla 1. Cuadro comparativo de variables utilizadas.

Ensayos	Cuadro comparativo de todas las variables utilizadas								Colas	Ley de Alimenta	Ley recalcul.
	Ppm CN Aglomerado	Ppm CN sol. Lixivante	Recuperación	Razon Lixiv	Tasa de riego	Dias lixivia.	Aglomerada				
							Si	No			
1	12.500 ppm	500 ppm	83.30%	3.04	10.7	25	X		0.25	1.3	1.5
2	8.000 ppm	500 ppm	81%	3.11	11.02	25	X		0.3	1.3	1.57
3	0 ppm	500 ppm	80%	3.31	15.3	25		X	0.35	1.3	1.73
4	8.000 ppm	500 ppm	76%	3.08	12.6	24	X		0.5	2.2	2.1
5	0 ppm	500 ppm	73%	2.73	12.75	24		X	0.6	2.2	2.26
6	0 ppm	800 ppm	80%	2.93	13.7	24		X	0.55	2.2	2.76
7	0 ppm	500 ppm	74%	3.24	13.2	24		X	0.6	2.02	2.33
8	0 ppm	2000 ppm	80%	2.8	13	24		X	0.57	2.02	2.74
9	0 ppm	2000 ppm	80%	2.7	12.5	21	X		0.47	2.02	2.27

Nota: Unidades: Razón de lixiviación en [kg/l]; Tasa de riego en [l/m<sup>2</sup>·h]; Leyes de oro en colas, alimentación y recalculada en [g/t].

En la Figura 1, se puede observar una cinética más lenta del ensayo 3 con respecto a los otros dos, debido que la muestra no fue aglomerada.

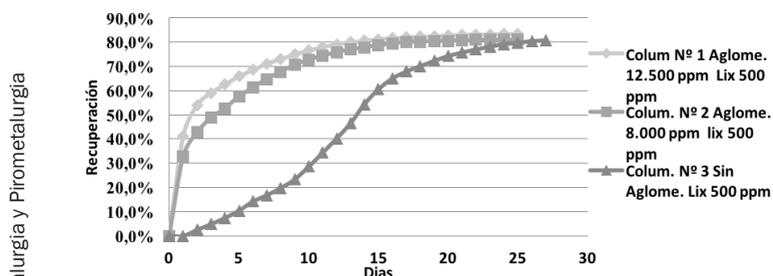


Figura 1. Recuperación de oro vs. tiempo. Ensayos 1, 2 y 3.

La falta de aglomeración en las columnas 2 y 3 (ensayos 5 y 6) muestra una demora en la cinética en los primeros dos días, pero se ve que la recuperación final es muy similar (Figura 2). Pero al observar las dos curvas que presentan un mineral sin aglomerar, con diferente concentración de cianuro en la solución lixiviante se ve que la de mayor concentración tiene mayor cinética.

En la Figura 3, se puede verificar que el aglomerado ayuda a la percolación de la solución rica, y la concentración de cianuro en la solución lixiviante influye en la cinética.

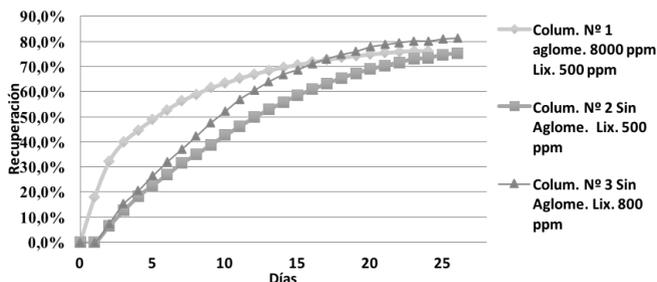


Figura 2. Recuperación de oro vs. tiempo. Ensayos 4, 5 y 6.

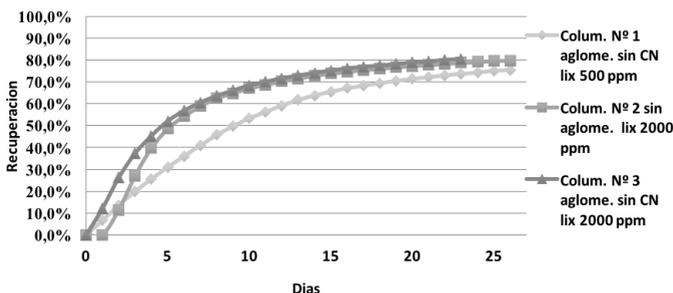


Figura 3. Recuperación de oro vs. tiempo. Ensayos 7, 8 y 9.

## CONCLUSIONES

En el trabajo de investigación se estudió la influencia del cianuro en la lixiviación de oro.

– Se puede ver que la mejor cinética y recuperación se obtiene aglomerando con 12500 ppm de cianuro y lixiviando con una solución de 500 ppm.

– Cuando se lixivía sin aglomerar se obtiene una cinética más lenta, pero en cuanto a la recuperación final, para igual razón de lixiviación, son muy similares.

– En caso de aglomerar sin cianuro tenemos una cinética intermedia entre aglomerado con cianuro y sin aglomerar. Podemos decir que la aglomeración ayuda en la cinética, debido a que la percolación de solución rica es más rápida.

– Estos resultados nos muestran que operativamente se podría trabajar, eventualmente, sin el equipo de aglomeración (por reparaciones, mantenimiento; etc). Con una cinética más lenta, la producción de fino disminuye, pero se puede tener una regularidad en el aporte de fino a planta por parte de las playas, hasta que se normalice la situación del equipo de aglomeración. Esta regularidad, es más favorable para la operación de la planta convencional, que si se detuviera la lixiviación hasta que se repare el equipo de aglomeración.

– Otra lectura que se puede ver en los ensayos es la disminución en la cantidad de cianuro por tonelada. Ya que aglomerando con 8000 ppm de cianuro en la solución aglomerante, se obtiene una cinética muy similar a la que se tiene con 12000 ppm de cianuro.

## BIBLIOGRAFÍA

1. E. M. Domic. “Hidrometalurgia. Fundamentos, procesos y aplicaciones”. 2001.
2. G. A. Barrionuevo. “Aplicación del Peróxido de Hidrogeno en Pilas de Lixiviación de Oro”. Tesis de Mestría (UNSJ). 2002.
3. J.A. Manrique Martínez. “Manejo de Pilas de Lixiviación de Oro en Minera Yanacocha”. Tesis. Lima-Perú. 2005.
4. R.A. Guerrero Escate. “Aplicación de la cianuración dinámica en la recuperación del oro para disminuir el tiempo y la cantidad de reactivos empleados en el proceso”. Tesis. Nasca-Perú. 2011.
5. C. Mamani. “Lixiviación de tamaño  $- 3/4$ +7/16” para proporcionar continuidad operativa en la extracción de metales útiles”. Tesis. 2009.

Lixiviación de minerales auríferos carbonosos con soluciones de tiosulfato de amonio y de yodo-yoduro

Leaching of carbonaceous gold ores with ammoniacal thiosulphate and of iodine-iodide solutions

Meissl, R.J.  
Quinzano, V.A.  
Caroprese, M.E.

---

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería de la U.N.S.J., Av. Del Lib. Gral. San Martín 1109 Oeste, 5400, San Juan, Argentina.  
[rmeissl@unsj.edu.ar](mailto:rmeissl@unsj.edu.ar)



## RESUMEN

Se construyeron diagramas Eh-pH de los sistemas de interés, para las condiciones experimentales de la lixiviación. Estos diagramas mostraron que el yodo-yoduro puede disolver el oro en un amplio intervalo de pH ( $\text{pH} < 12$ ), dentro de la zona de estabilidad del agua. El cianuro y el tiosulfato de amonio operan en un intervalo de pH más restringido.

Se preparó una muestra de minerales refractarios de la zona de Gualcamayo, Provincia de San Juan. El análisis químico fue: 3,10 g t<sup>-1</sup> Au, 0,30% S y 0,62% C orgánico. Se realizaron ensayos de lixiviación por agitación de muestras (BRT) empleando soluciones de NaCN/O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sup>2+</sup> y I/I<sub>2</sub>. Además se efectuaron tests de cianuración con muestras pre-tratadas con 200 g t<sup>-1</sup> de kerosene (Blinding) y de carbón en lixiviación (CIL).

Se obtuvieron extracciones de oro de 80,2% en CIL y 56,5% en BRT. La diferencia de extracción de 23,7% permitió confirmar la presencia de preg-robbing. El pre-tratamiento con kerosene no mejoró la extracción de oro en la cianuración.

En los BRT, se alcanzó la mejor extracción de oro con tiosulfato de amonio, resultando 74,8%. La mayor velocidad de disolución de oro se obtuvo con las soluciones de yodo-yoduro.

**Palabras Clave:** oro, preg-robbing, carbonoso, tiosulfato, yodo-yoduro.

## ABSTRACT

Eh-pH diagrams of the systems of interest for the leaching experimental conditions were constructed. These diagrams showed that iodine-iodide can dissolve gold over a wide pH range ( $\text{pH} < 12$ ), within the water stability zone. Cyanide and ammonium thiosulfate operate in a more restricted range of pH.

A sample of refractory minerals was prepared from the area of Gualcamayo, Province of San Juan. The chemical assay was: 3.10 g t<sup>-1</sup> Au, 0.30% S and 0.62% organic C. Bottle roll tests (BRT) were

carried out with  $\text{NaCN}/\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{I}^-/\text{I}_2$  solutions. Cyanidation tests were also performed with pretreated samples with 200 g t of kerosene (Blinding) and carbon in leach (CIL).

Gold extraction from 80.2% in CIL and 56.5% in BRT were obtained. The extraction difference of 23.7% allowed to confirm the presence of preg-robbing. The pre-treatment with kerosene did not improve cyanidation gold extraction.

The best gold extraction was with thiosulfate ammonia in the BRT, resulting 74.8%. The higher gold dissolution rate was reached with iodine-iodide solutions.

**Keywords:** gold, preg-robbing, carbonaceous, thiosulphate, iodide-iodine.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad no existe ningún otro reactivo que se pueda aplicar en forma tan amplia como el cianuro, para la recuperación técnica y económica del oro. Sin embargo, existen minerales auríferos denominados refractarios, cuya cianuración resulta en extracciones de oro menores a 80% [1].

Una de las causas de refracteriedad, es la presencia de materia carbonosa en el mineral, lo que produce “preg-robbing”. Este término se emplea 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].

El procesamiento de los minerales carbonosos puede orientarse a realizar un pre-tratamiento del mineral para resolver la refracteriedad. Uno de los métodos es acondicionar la pulpa adicionando un reactivo orgánico, como kerosene o fuel oil, previo a la cianuración. Este reactivo se puede adsorber selectivamente sobre la superficie de la materia carbonosa e inhibir el “preg-robbing”, proceso que se denomina “blinding” [3].

Otra forma minimizar el preg-robbing, es agregar durante la lixi-

viación carbón activado, que es un adsorbente del complejo aurocianurado más eficiente que la materia carbonosa. Este proceso se denomina “carbón in leach” (CIL) y es extensamente empleado en el tratamiento de minerales carbonosos.

También se pueden emplear un lixivante como el tiosulfato de amonio, cuyo complejo de oro no sea adsorbido por la materia carbonosa. Se ha demostrado que este reactivo es efectivo para disolver el oro cuando se presenta “preg-robbing” [1, 4].

Por otro lado, el cianuro es un reactivo de elevada toxicidad y su empleo es fuertemente cuestionado desde el punto de vista ambiental. El tiosulfato de amonio y las soluciones de yodo-yoduro, presentan una toxicidad inferior a la del cianuro e impactan menos el medio ambiente. Por lo tanto resulta atractivo su evaluación como reactivos alternativos [5].

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Analizar los aspectos termodinámicos de la disolución de oro con reactivos alternativos; b) Evaluar la lixiviación de oro de un mineral carbonoso, empleando soluciones de cianuro, de tiosulfato de amonio y de yodo-yoduro.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los aspectos termodinámicos de la lixiviación se analizaron empleando diagramas Eh-pH, que se construyeron empleando el software Outokumpu HSC Chemistry 6. Las condiciones fueron 25 °C, 1 atm. y las concentraciones correspondieron a las de los ensayos de lixiviación. Los datos termodinámicos fueron revisados y completados con valores de la bibliografía [6].

La muestra consistió de un compósito de minerales de la zona de Gualcamayo, ubicada al noroeste de la provincia de San Juan. Se molió a una granulometría 100% -104  $\mu\text{m}$  y se obtuvieron alícuotas por cuarteo para: análisis químico de la cabeza y ensayos de lixiviación.

Los ensayos de lixiviación se realizaron por agitación en frascos (BRT = Bottle Roll Test), durante 24 h, con una relación sólido:líquido de 1:3 (0,5 kg de mineral:1,5 kg de solución lixivante). Se empleó un agitador de frascos de 36 rpm. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de los ensayos. Se emplearon diferentes alternativas y reactivos

lixiviantes.

Las soluciones para cianuración se prepararon con NaCN e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Las soluciones de tiosulfato se prepararon con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PA). Las soluciones de yodo/yoduro se prepararon con KI y  $\text{I}_2$  bisublimado (PA).

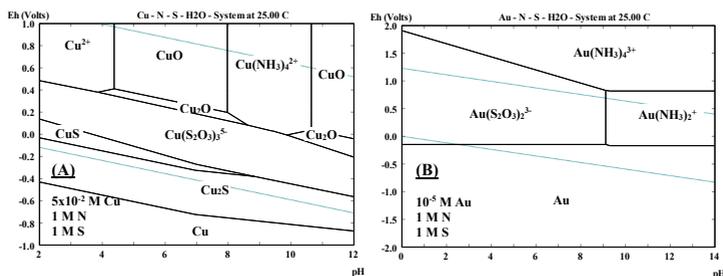
El oro en solución yodurada y cianurada fue analizado por EAA (Shimadzu 700), en la solución de tiosulfato por ICP (Perkin Elmer 7300 DV) y en los sólidos por Fire Assay. El cianuro libre, el yodo y el yoduro fueron determinados por volumetría. El azufre se obtuvo por gravimetría y el carbono orgánico por el método de Walkley y Black.

Tabla 1. Condiciones de los ensayos.

Ensayo	Alternativa	Solución Lixiviante
1	BRT	$8 \times 10^{-2}$ M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M $\text{O}_2$
2	CIL (25 g l <sup>-1</sup> C activado)	$8 \times 10^{-2}$ M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M $\text{O}_2$
3	BLINDING (200 g t <sup>-1</sup> kerosene)	$8 \times 10^{-2}$ M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M $\text{O}_2$
4	BRT	$5 \times 10^{-1}$ M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; 1 M $\text{NH}_4^+$ ; $5 \times 10^{-2}$ M $\text{Cu}^{2+}$
5	BRT	$4 \times 10^{-3}$ M $\text{I}_2$ ; $2 \times 10^{-2}$ M KI
6	BRT	$4 \times 10^{-2}$ M $\text{I}_2$ ; $2 \times 10^{-1}$ M KI

## RESULTADOS

Los diagramas Eh-pH correspondientes a los sistemas Cu-N-S- $\text{H}_2\text{O}$ , Au-N-S- $\text{H}_2\text{O}$ , I- $\text{H}_2\text{O}$  y Au-I- $\text{H}_2\text{O}$ , se muestran en la Figura 1 para las condiciones experimentales de la lixiviación.



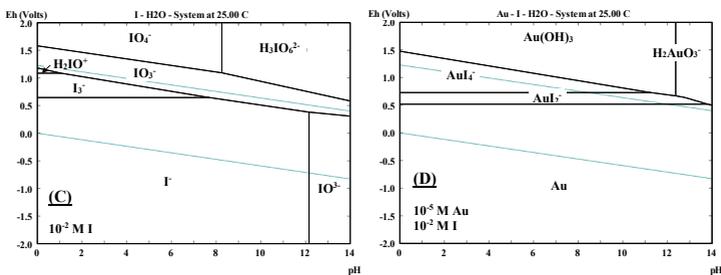


Figura 1. A) Sistema Cu-N-S-H<sub>2</sub>O; 5x10<sup>-2</sup> M Cu, 5x10<sup>-1</sup> M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> y 1 M NH<sub>3</sub>. B) Sistema Au-N-S-H<sub>2</sub>O; 10<sup>-5</sup> M Au, 5x10<sup>-1</sup> M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> y 1 M NH<sub>3</sub>. C) Sistema I-H<sub>2</sub>O; 10<sup>-2</sup> M I. D) Sistema Au-I-H<sub>2</sub>O; 10<sup>-5</sup> M Au y 10<sup>-2</sup> M I.

El análisis químico de la muestra de cabeza se presenta en la Tabla 2.

Los resultados de la lixiviación se detallan en la Tabla 3. En las Figuras 2 y 3 se presentan la extracción y velocidad de disolución de oro en función del tiempo, para los ensayos 1, 4, 5 y 6, respectivamente. Las velocidades de disolución se calcularon a partir de las pendientes de las curvas de extracción de oro vs. tiempo, para cada periodo de tiempo.

Tabla 2. Análisis químico de la muestra de cabeza.

Muestra	Oro	S	C orgánico
Cabeza	3,10 g t <sup>-1</sup>	0,30%	0,62%

Tabla 3. Resultados de la lixiviación.

Ensayo	pH	Extracción de oro (%)	Consumo de reactivos
1	10,5	56,5	1,73 kg NaCN t <sup>-1</sup>
2	10,8	80,2	2,20 kg NaCN t <sup>-1</sup>
3	10,9	58,0	1,80 kg NaCN t <sup>-1</sup>
4	9,0	74,8	11,1 kg (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) t <sup>-1</sup>
5	7,8	59,0	0,75 kg I t <sup>-1</sup>
6	8,0	68,5	2,05 kg I t <sup>-1</sup>

Nota: En la yoduración el consumo se expresa en kg de yodo elemental total por t de mineral.

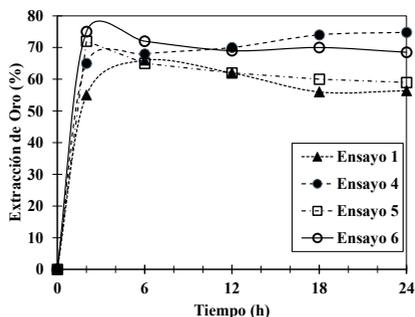


Figura 2. Extracción de oro vs. tiempo.

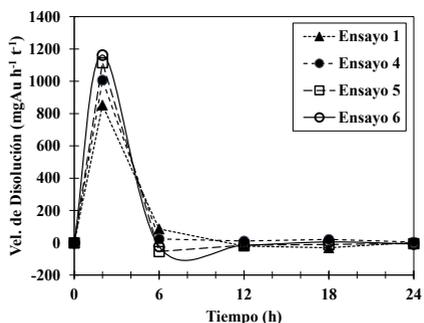


Figura 3. Velocidad de disolución de oro vs. tiempo.

## DISCUSIÓN

En la lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato de amonio, el tiosulfato es el agente complejante y el ión cúprico es el oxidante. El ión amonio contribuye a la estabilización del oxidante. La reacción simplificada de disolución del oro es [2]:

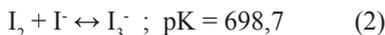


En el diagrama Eh-pH del sistema Cu-N-S-H<sub>2</sub>O (Figura 1A) se observa que el complejo tetraaminocobre (II) permanece estable entre pHs 8 y 10,6. A potenciales menores este complejo se reduce a tritio-

sulfatocuprato (I), el cual predomina en todo el intervalo de pH.

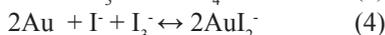
El diagrama Eh-pH del sistema Au-N-S-H<sub>2</sub>O (Figura 1B) muestra que a pH<9, predomina el complejo ditionosulfatoaurato (I) y a pH>9 el complejo diaminooro (I). Sin embargo, este complejo es muy inestable y reacciona con el tiosulfato formando Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> [7].

En la yoduración, el yoduro es el complejante y el yodo el oxidante. El yodo es un sólido poco soluble en soluciones acuosas, pero se disuelve fácilmente en soluciones de yoduro según:



Se forma el triyoduro, que es en realidad el agente oxidante del proceso (Figura 1C).

La lixiviación del oro ocurre según las siguientes reacciones [8]:



La lixiviación del oro se puede llevar a cabo a pH<12, dentro de la zona de estabilidad del agua (Figura 1D). La lixiviación con cianuro y tiosulfato operan en intervalos más restringidos de pH: la cianuración a pH mayor a 10 y la tiosulfatación a pH menor a 9.

Las extracciones de oro (Tabla 3) obtenidas en CIL (ensayo 2) y en la cianuración (ensayo 1) resultaron 80,2% y 56,5%, respectivamente. La diferencia de 23,7% entre estas extracciones, permite confirmar el preg-robbing. Éste puede atribuirse a la presencia del carbón orgánico en la muestra (Tabla 1).

La extracción obtenida en el blinding (ensayo 3) fue similar a la de la cianuración (ensayo 1), mostrando que la adición de kerosene no inhibió el “preg-robbing”.

La máxima extracción se obtuvo con tiosulfato de amonio (ensayo 4), resultando 74,8 %. Esto es coincidente con lo hallado por otros autores, que encontraron que para concentraciones de  $5 \times 10^{-1}$  M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> el “preg-robbing” se minimiza [1].

La yoduración con soluciones de bajas concentraciones de yodo-yoduro presentó “preg-robbing”, ya que la extracción obtenida (ensayo 5) fue similar a la de la cianuración (ensayo 1). Cuando la lixiviación se realizó con soluciones más concentradas (ensayo 6), el preg-robbing disminuyó y la extracción aumentó de 59,0% a 68,5%. Esto podría atribuirse a que el  $I_3^-$  y el  $I_2$ , a concentraciones elevadas, también se adsorben en la materia carbonosa, compitiendo con los complejos yodurados de oro por los sitios de adsorción. Esto fue observado por otros investigadores cuando estudiaron la adsorción del oro sobre carbón activado desde soluciones de yoduración [8].

Los consumos de tiosulfato resultaron muy superiores a los de yodo y cianuro (Tabla 3). Estos elevados consumos de tiosulfato están asociados a la inestabilidad propia de ese ión y a su reacción con los complejos amínicos, el cobre y otros metales disueltos del mineral. Los consumos de yodo se incrementaron al aumentar las concentraciones de  $I_2$  e  $I^-$  en la solución lixivante (ensayos 5 y 6).

Las curvas de extracción de oro vs. tiempo (Figura 2) para la cianuración (ensayo 1) y yoduración (ensayos 5 y 6) evidenciaron preg-robbing, ya que presentaron una extracción máxima de oro a las 2 h o 4 h, y luego comenzó a disminuir por adsorción de los complejos de oro desde la solución. Este comportamiento no se observó en la lixiviación con tiosulfato.

Las curvas de velocidad de disolución de oro vs tiempo (Figura 3) mostraron valores negativos cuando la velocidad de adsorción de oro en la materia carbonosa resultó mayor que la velocidad de disolución. Se observaron valores negativos para la cianuración y yoduración (ensayos 1, 5 y 6), pero no para la lixiviación con tiosulfato (ensayo 4). La mayor velocidad de disolución de oro se alcanzó con las soluciones de yodo-yoduro y fue  $1160 \text{ mgAu h}^{-1} \text{ t}^{-1}$  mineral (ensayo 6).

## CONCLUSIONES

Los diagramas Eh-pH construidos para las condiciones experimentales, mostraron que las soluciones de yodo-yoduro pueden disolver el oro en un amplio intervalo de pH ( $\text{pH} < 12$ ), dentro de la zona de estabilidad del agua. El cianuro y el tiosulfato de amonio operan en un

intervalo de pH más restringido.

La extracción de oro obtenida en la cianuración fue 56,5% y en el carbón en lixiviación resultó 80,2%. Esta diferencia de extracción confirmó el “preg-robbing”. El pre-tratamiento con kerosene no mejoró la extracción en la cianuración.

La máxima extracción se obtuvo en la lixiviación con tiosulfato de amonio (74,8% Au), pero el consumo de reactivo fue muy elevado. La mayor velocidad de disolución de oro se alcanzó en la yoduración, resultando 1160 mgAu h<sup>-1</sup>t<sup>-1</sup>mineral.

Los resultados de la yoduración demostraron que es posible reducir el “preg-robbing”, elevando las concentraciones de yodo y yoduro en la solución lixivante, pero esto produce un aumento en el consumo de estos reactivos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICITCA (UNSJ) por el financiamiento parcial de este trabajo.

## REFERENCIAS

1. D. Feng, J.S.J Van Deventer. Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores. *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 11, 1387-1402. 2001.
2. J. Marsden, I. House. *The chemistry of gold extraction*. Ed. Ellis Horwood Series. Nueva York, 60-71. 1990.
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. Ammoniacal thiosulphate leaching of gold in the presence of pyrite. *Hydrometallurgy* 82, 126–132. 2006.
5. M. Gökelma, A. Birich, S. Stopic, B. Friedrich. A review on alternative gold recovery reagents to cyanide. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 8-17. 2016.
6. A. Davis, T. Tran, D. Young. Solution chemistry of iodide leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 32, 143-159. 1993.

7. T. Jiang, J. Chen, S. Xu. Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulphate. XVII International Mineral Processing Congress, Sydney, 23-28 May. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Parkville Vic., 1141-1146. 1993.
8. B. Altansukh, K. Haga, N. Ariunbolor, S. Kawamura, A. Shibayama. Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon. Engineering Journal, 20, 4, 2016.

# Modelado de procesos hidrometalurgicos

---

Simulacion numerica del proceso  
de concentracion de salmueras de  
la Puna Argentina

Numeric simulation of the puna's  
brines Concentration process

Orce Schwarz, A. <sup>1</sup>

Valdez, S. <sup>1/2</sup>

Abregú, B. <sup>1/2</sup>

---

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

<sup>2</sup>INIQUI-CONICET, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

Contacto: [agustina.orce@gmail.com](mailto:agustina.orce@gmail.com)



## RESUMEN

Los avances tecnológicos en el desarrollo de baterías de ión de litio hicieron que en la actualidad los salares de la Puna argentina sean explotados principalmente con la finalidad de obtener productos refinados de litio. El tratamiento o procesamiento de las salmueras consiste básicamente en procesos de concentración y purificación. Poder predecir el comportamiento de una salmuera durante el proceso de concentración en función de su composición inicial es de gran importancia. En este trabajo se presenta una modelación numérica del proceso de concentración por evaporación de salmueras naturales de la zona. La simulación se llevó a cabo empleando el software PHREEQC el cual se basa en el modelo de Pitzer para calcular las composiciones de la salmuera en el equilibrio. Los resultados de la simulación se comparan con aquellos obtenidos experimentalmente siendo evidente que la aplicación del modelo de Pitzer a soluciones concentradas, tales como el caso de estas salmueras, se aparta de los valores experimentales. Sin embargo, este tipo de simulación es útil para realizar un análisis cualitativo, no así cuantitativo, del comportamiento de las salmueras estudiadas.

**Palabras clave:** litio, salmueras, simulación, evaporación, equilibrio

## ABSTRACT

Nowadays the argentinian Puna's salars are exploited almost exclusively to obtain lithium products due to the technological advances in the development of lithium batteries. Brines treatment consist in concentration and purification processes. It is of great importance to predict brines behavior during the concentration processes. In this work it is shown a numeric modeling of the evaporation process of Puna's brines. Simulations were performed using the PHREEQC software. This software calculates the equilibrium compositions using the Pitzer model. Results were compared with those obtained experimentally showing important deviations. However, the software can be used to predict qualitatively, not quantitatively the brines behavior.

**Key words:** lithium, brines, simulation, evaporation, equilibrium

## INTRODUCCION

Durante el proceso de concentración de una salmuera por evaporación el sistema alcanza distintos estados de equilibrio dependiendo de la cantidad de agua que se evapora y de las sales que precipitan. Las salmueras son sistemas multicomponentes complejos que dificultan el estudio de dicho equilibrio. En la industria es de importancia conocer a priori el camino que seguirá una salmuera durante los procesos de concentración para determinar las concentraciones finales de cada especie.

Existen modelos computacionales que predicen dentro de ciertos límites el equilibrio sólido-líquido de soluciones, basados en datos de solubilidad. El método Solubility phase diagrams coupled to computer science (DPAO) permite el tratamiento de diagramas de fase de orden igual o mayor a 4. En particular, este método es aplicable a la predicción de la trayectoria de cristalización durante evaporaciones isotérmicas [1]. La United States Geological Survey (USGS) desarrolló diversos programas de cálculo para la Modelización Hidrogeoquímica: pH-REdox-Equilibrium Chemical (PHREEQC). Haciendo uso del Modelo de Pitzer, estos programas han sido mejorados para incluir el cálculo del intercambio iónico, evaporación, equilibrio sólido-líquido, entre otros. Entre los trabajos que hacen uso de estos programas pueden citarse aquellos por: Plummer et al. [2], M'Nif y Rokbani [3], Foti y Sammartano [4], Nordstrom et al. [5] y Kirabira et al. [6]. Todos ellos realizan cálculos teóricos haciendo uso de ecuaciones empíricas que tienen aplicación dentro de ciertos rangos, sin embargo ninguno realiza una comparación con datos experimentales para establecer cuál es la desviación del método.

Para el modelado de sistemas sencillos (binarios o ternarios) o con baja concentración de sales es común utilizar el Modelo de Pitzer y sus modificaciones. Rowland et al. [7] realizó un extenso trabajo de recopilación de bibliografía y análisis de distintos casos llegando a la conclusión que el modelo de Pitzer y sus modificaciones no pueden aplicarse para modelar sistemas electrolíticos complejos y concentrados tal como es el caso de las salmueras de la Puna. No existe una ecuación universal capaz de realizar el modelado termodinámico de este tipo de sistemas. En un principio, es necesario realizar numerosos ensayos experimentales con la finalidad de compararlos con aquellos obtenidos a partir de la aplicación de modelos computacionales [7].

Obtener un modelo numérico del proceso de concentración de las salmueras de la Puna en función de la concentración inicial de los iones y del volumen de agua evaporada permitirá establecer un “punto de corte” del proceso al alcanzar las concentraciones deseadas.

En este trabajo se realizó la simulación del proceso de concentración por evaporación de salmueras naturales y se compararon sus resultados con los datos obtenidos experimentalmente. El objetivo fue determinar la desviación del software respecto de los datos experimentales y obtener, en principio, un modelo que permita calcular las concentraciones en función del agua evaporada.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se hizo uso del software PHREEQC el cual permite modelar el proceso de concentración por evaporación. Para tal fin debe indicarse el valor del pH, las concentraciones iniciales (mmolal), las especies que pueden precipitar y el porcentaje de agua que se desea evaporar. Para el desarrollo de este trabajo se utilizó la versión 3 la cual incluye el modelo acuoso de Pitzer, éste puede utilizarse para soluciones acuosas salinas cuya salinidad excede los límites de aplicación de la teoría de Debye-Hückel (valores de fuerza iónica menores a 0,1 molal). Se trabajó con dos salmueras naturales de la Puna argentina, en la Tabla 1 se muestra la composición inicial de estas salmueras.

Tabla 1: Composición química de las salmueras ensayadas.

	Composición química, g/100g solución									(I) mol/kg agua	pH
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	B	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
<b>Salm. I</b>	0,09	9,00	0,57	0,27	0,23	16,09	0,20	0,04	0,46	6,9	7,4
<b>Salm. II</b>	0,07	6,35	0,66	0,16	0,08	10,59	0,67	0,05		4,64	6,8

Las salmueras se concentraron evaporando distintos porcentajes de agua, determinándose luego de cada evaporación la composición química de la solución resultante. Por balance de masa se determinó la composición del sólido cristalizado. Dada la composición química de las salmueras de la región, durante el proceso de evaporación la secuencia de precipitación de sales es NaCl seguido de KCl; por esta razón es conveniente representar el comportamiento de la salmuera en función de las concentraciones de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>. En la Figura 1 se mues-

tran los resultados de dichos ensayos comparándolos con puntos de saturación informados por Linke [8] para el sistema NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O. El punto en el que la curva punteada cambia de pendiente indica la saturación en NaCl y KCl de manera conjunta (8,04 gNa/100g sol.sat. y 5,84 g K/100g sol.sat) [8].

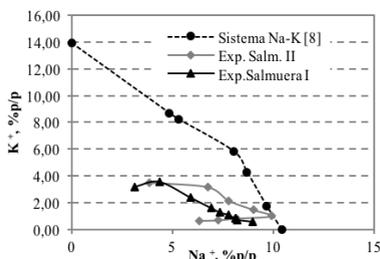


Figura 1: Concentraciones de sodio y potasio de las salmueras durante la evaporación.

La Salmuera I es una salmuera saturada en NaCl, por ello la concentración de Na<sup>+</sup> disminuye debido a que precipita NaCl durante todo el proceso de evaporación. La Salmuera II se encuentra insaturada en NaCl y en consecuencia, la concentración de Na<sup>+</sup> aumenta hasta alcanzar el valor de saturación, valor a partir del cual precipita NaCl. Una vez saturadas, ambas salmueras se apartan del comportamiento del sistema ternario debido a la influencia de los demás iones presentes. Las curvas de ambas salmueras se solapan cuando alcanzan concentraciones similares de Mg<sup>2+</sup> (Salmuera I: 1,76 g Mg<sup>2+</sup>/100g sol. sat y Salmuera II: 1,790 g Mg<sup>2+</sup>/100g sol. sat).

En las Figuras 2a y 2b se muestra los valores de concentración de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> experimentales junto con aquellos obtenidos mediante la simulación.

En la Salmuera II, una vez evaporado el 30% del agua presente, comienza a precipitar CaSO<sub>4</sub> (Fig.2b) por ello la concentración de Ca<sup>2+</sup> disminuye. Todos los demás iones aumentan su concentración.

Es notable la diferencia entre el comportamiento observado experimentalmente y el predicho por el software. En la Figura 1a para un mismo valor de agua evaporada el software predice concentraciones mayores a las obtenidas experimentalmente (Salmuera I) mientras que para la Salmuera II predice concentraciones menores.

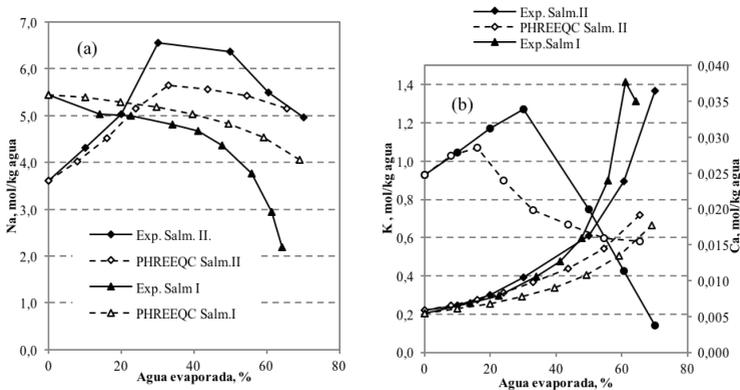


Figura 2. a: Variación de la concentración de sodio en función del agua evaporada.  
 b: Variación de la concentración de potasio en función del agua evaporada.

En cuanto a la variación de concentración de  $K^+$  (Fig. 2b) las salmueras I y II se comportan experimentalmente de manera similar, en este caso el software predice siempre concentraciones menores a las obtenidas experimentalmente. Esta diferencia se verá reflejada en los valores de fuerza iónica. Es sabido que la solubilidad de una sal se ve afectada por la temperatura, la presión y la presencia de otros iones; en el caso particular de la concentración de una salmuera por evaporación, la presión y la temperatura no son variables. En consecuencia, se consideró que la fuerza iónica (I) es el parámetro más influyente ya que tiene en cuenta a todos los iones presentes en la solución. La fuerza iónica se define como en la ecuación 1:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 \quad (1)$$

Donde: i indica la especie, n es el número total de componentes, m es la concentración molar de la especie y z es la carga iónica.

En la Figura 3a se muestra la variación de la fuerza iónica (I) en función del agua evaporada obtenida tanto experimentalmente como mediante la simulación. Se observa que a medida que la fuerza iónica crece, mayor es la desviación entre los datos experimentales y aquellos obtenidos mediante el software. En la Salmuera I esta diferencia es más notoria ya que desde un principio los valores de fuerza iónica

son tales que no es recomendable aplicar los métodos de los que hace uso el software para determinar las concentraciones finales en solución. Sin embargo, se observa que hay coincidencias en los valores de fuerza iónica experimentales comprendidos en el rango de agua evaporada entre 10-60%. En la Figura 3b se observa el ajuste de los datos experimentales en el rango antes mencionado. Estos valores se ajustan a un modelo lineal (ecuación 2) siendo  $R^2$  igual a 0,93, valor que se considera adecuado dado la naturaleza de las salmueras estudiadas.

$$I = 0,073 \cdot \%A_{ev} + 5,338 \quad (2)$$

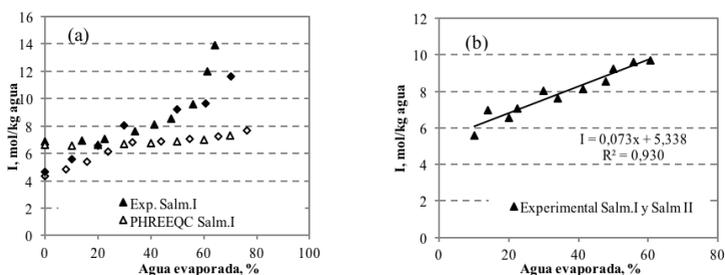


Figura 3. a: Valores de fuerza iónica experimentales y predichos vs. % agua evaporada. b: Ajuste de valores de fuerza iónica experimentales en el rango 10-60 % agua evaporada.

En la Figura 4.a se representó gráficamente la concentración de  $\text{Na}^+$ , para ambas salmueras, en función de la fuerza iónica. Para la Salmuera II sólo se graficaron los valores una vez alcanzada la saturación. Si se reemplaza la ecuación 2 en el modelo que ajusta la concentración de  $\text{Na}^+$  en función de  $I$  se obtiene la concentración de  $\text{Na}^+$  vs. el porcentaje de agua evaporada (Figura 4b).

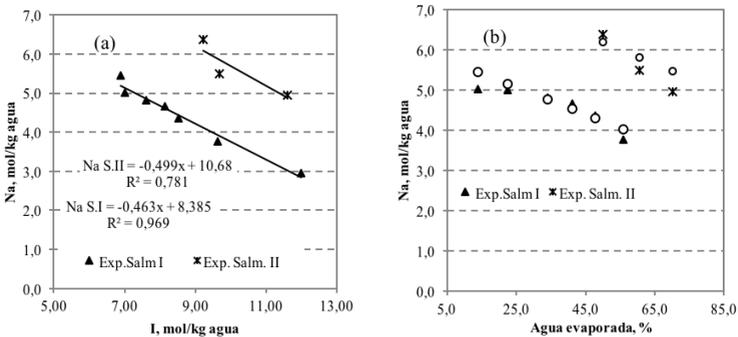


Figura 4. a: Concentraciones de Na<sup>+</sup> vs. fuerza iónica. b: Ajuste de los valores de Na<sup>+</sup> calculados (ec. 2).

En la Figura 4b se observa un buen ajuste entre los valores calculados con la ecuación 2 (puntos vacíos) y los obtenidos experimentalmente.

## CONCLUSIONES

Se determinó que el software PHREEQC permite predecir, en forma cualitativa, el comportamiento de las salmueras durante el proceso de evaporación indicando con exactitud la especie que precipitará en función del agua evaporada. Sin embargo, en la simulación de las Salmueras I y II las concentraciones de equilibrio difieren notoriamente de aquellas obtenidas experimentalmente. La solubilidad de los iones en equilibrio es influenciada por la fuerza iónica. La variación de ésta para un rango de agua evaporada entre 10-60% responde a la siguiente ecuación:  $I = 0,073 .\%A_{ev} + 5,338$ . Por otro lado las ecuaciones que ajustan los datos experimentales de concentración de Na<sup>+</sup> en función de la fuerza iónica son:  $Na_{Salm.I}^+ = -0,463 I + 8,385$  y  $Na_{Salm.II}^+ = -0,499 I + 10,86$  respectivamente. Las pendientes de estas rectas son similares y la diferencia en la ordenada al origen corresponde a que ambas salmueras presentan concentraciones iniciales muy diferentes. Se debe continuar trabajando para poder determinar un modelo matemático que permita calcular a priori las concentraciones finales de los demás iones (K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en función de la concentración inicial y del agua evaporada. Otro parámetro que debe estudiarse es el coeficiente de actividad iónica ( $\gamma_{+-}$ ) de las sales

que precipitan calculados en función del valor de la constante de solubilidad (kps).

## REFERENCIAS

1. Hammi, H.; Musso, J.; M'Nif, A.; Rokbani, R. "Crystallization path of natural brine evaporation using the DPAO method". *Desalination*. 166, 205-208. 2004.
2. Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W y Dunkle, S. A. "A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines". *Water-resourcesInvestigationReport*. 88-4,153,310.US Geological Survey.
3. M'Nif, A., Rokbani, R. "Contribution to de study of the solar evaporation of Sebkhath El Melah brine (Tunisia)". *Asian Journal of Chemistry*. Vol 12, N°1, 58-68. 2000.
4. Foti, C.; Sammartano, S. "Ionic Strength Dependence of Protonation Constants of Carboxylate Ions in NaCl (aq) (0 e I e 5.6 mol kg-1) and KCl (aq) (0 e I e 4.5 mol kg-1): Specific Ion Interaction Theory and Pitzer Parameters and the correlation between them". *Journal of Chemical Engineering Data*. 55, 904-911. 2010.
5. Nordstrom, D. K., Campbell, K. "Modeling low-temperature geochemical processes". *United States Geological Survey (USGS), January 2014. Treatise on Geochemistry, Second Edition, Vol 7, (27-68), 2014.*
6. Kirabira J. B., Kasedde H., Bähler, M.U. and Makumbi, T. "Phase Developments during Natural Evaporation Simulation of Lake Katwe Brine Based on Pitzer's Model". *British Journal of Applied Science & Technology*. 11, 1-7. 2015.
7. Rowland D., Königsberger E., Hefter G., May P. "Aqueous electrolyte solution modelling: Some limitations of the Pitzer equations". *AppliedGeochemistry*. 55, 170-183. 2015
8. Linke, W. F. "Solubilities. Inorganic and metal-organic compounds. A compilation of solubility data from the periodical literature", Fourth Edition, American Chemical Society, Washington D. C.,1965.
9. Cisternas L. "Diagramas de fases y su aplicación", Ed. Reverte, Barcelona, 2009.

Análisis de circuitos de flotación  
utilizando el software de simulación  
hsc sim chemistry

Analysis of flotation circuits using  
simulation software hsc sim  
chemistry

Manríquez, J.<sup>1</sup>  
Vargas C.<sup>1</sup>  
Navarro, P.<sup>1</sup>  
Olivera, H.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Avda. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, CHILE.  
jorge.manriquez@usach.cl



## RESUMEN

**S**e diseñó y evaluó un circuito de flotación mediante simulación en el software HSC versión 6.12, modelado en el módulo “Sim Flowsheet Simulation”, empleando etapas rougher, scavenger y cleaner, sin remolienda y una mineralogía de alimentación compuesta por 0,0012% de oro, 11,2% de  $\text{FeS}_2$ , 3,2% de  $\text{CuFeS}_2$  y 85,6% de ganga no sulfurosa compuesta por un 90% de  $\text{SiO}_2$  y un 10% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El modelo de simulación se basa en el balance másico de los distintos minerales participantes del proceso, con principal atención en los parámetros de operación como lo son mineralogía y leyes de alimentación, tiempos de residencia, fracciones de mineral flotable, medianamente flotable y no flotable con sus respectivas constantes de cinéticas.

Como resultado de las simulaciones que evalúan distintos circuitos, se obtuvieron resultados de ley de cobre en el concentrado de 28,6% y en las colas de un 0,15%, con porcentaje de recuperación de cobre de un 86,5% para un circuito que consta de dos etapas rougher, dos etapas cleaner y dos etapas scavenger.

El modelo permitió determinar el efecto del cambio en el contenido de  $\text{FeS}_2$  y de los tiempos de residencia en las leyes de concentrado y recuperación de Cu.

**Palabras Clave:** Flotación, modelación, simulación, HSC.

## ABSTRACT

A flotation circuit was designed and evaluated by simulation in HSC software version 6.12, modeled in the “Sim Flowsheet Simulation” module, using rougher, scavenger and cleaner stages, without regrinding and a feed mineralogy composed of 0.0012% gold, 11.2%  $\text{FeS}_2$ , 3.2%  $\text{CuFeS}_2$  and 85.6% non-sulphurous gangue composed of 90%  $\text{SiO}_2$  and 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

The simulation model is based on the mass balance of the different minerals involved in the process, with the focus on operating parameters such as mineralogy and feed laws, residence times, fractions of floatable, moderately floatable and non-floatable minerals with their respective kinetic constants.

Because of the simulations that evaluate different circuits, results of copper grade in the concentrate were obtained of 28.6 % and in the tails of 0.15 %, with recovery percentage of copper of 86.5% for a Circuit consisting of two rougher stages, two cleaner stages and two scavenger stages.

The model allowed to determine the effect of the change in the content of  $\text{FeS}_2$  and the residence times in the laws of concentrate and recovery of Cu.

**Keywords:** Flotation, modelation, simulation, HSC.

## INTRODUCCIÓN

La Flotación es un proceso fisicoquímico, cuyo objetivo es la separación de especies minerales a través del uso de la adhesión selectiva de partículas a burbujas de aire, es decir, aprovecha la diferencia de mojabilidad o hidrofobicidad en un sistema heterogéneo que involucra tres fases: sólido (mineral), líquido (agua) y gas (normalmente aire) [1].

En el proceso de flotación existen varias etapas, cada una con su función específica, la adecuada elaboración de un circuito que nos permita obtener concentrados óptimos para el proceso de fusión [2], es muy importante a la hora de confeccionar una planta, tomando en cuenta cuantas etapas a utilizar y el adecuado manejo de los flujos a alimentar y recircular a cada etapa del proceso.

Evaluar estos factores una vez confeccionada la planta de flotación es muy complejo es por ello que realizar simulaciones nos facilita el adecuado modelamiento de circuitos de flotación.

El modelo a simular fue desarrollado en el módulo “Sim Flowsheet Simulation” correspondiente al programa HSC - Chemistry versión 6.12, el cual se basa en balances de masas para un circuito convencional de flotación, donde el flujo de mineral que entra es igual al que sale, evaluando la recuperación de la especie de interés, en nuestro caso cobre (Cu) y por ende las ley de este en el concentrado y las colas.

El modelo en HSC evalúa una serie de factores que influyen en la obtención de concentrados óptimos (26 - 31% de Cu) para la etapa siguiente al proceso de flotación, como el volumen de celda, granulometría, fracciones de mineral flotable, medianamente flotable y no

flotable, tiempos de residencia, constantes de cinética, mineralogía y leyes de alimentación.

Utilizando el programa antes mencionado se simuló un modelo de balance de masa, leyes, y agua del proceso de flotación.

## PARTE EXPERIMENTAL

En una primera etapa se evaluó el desempeño de varias configuraciones de circuito evaluando leyes de concentrado, leyes de colas y recuperaciones de cobre, determinándose que el circuito mostrado en la Figura 1 resulta ser el de mejor desempeño, y fue el circuito utilizado para evaluar el efecto de las distintas variables mencionadas. Este circuito consta de una segunda etapa scavenger, la cual es alimentada con las colas de la primera etapa scavenger, el concentrado de la segunda etapa scavenger es alimentado a la primera etapa y las colas corresponden a las colas finales del proceso.

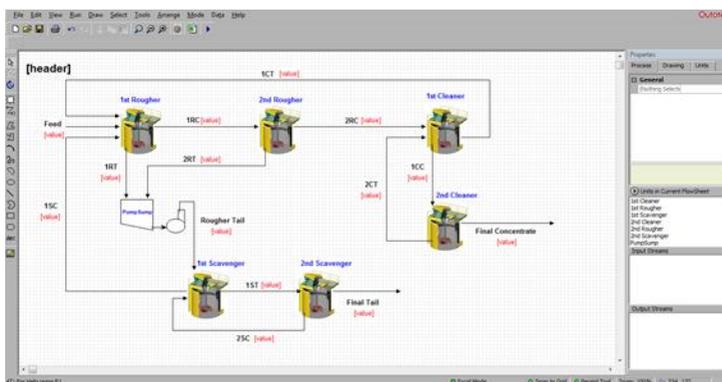


Figura 1. Circuito utilizado para evaluar la ley de concentrado, cola y recuperación de cobre.

Con el circuito seleccionado, con una ley de cobre en el concentrado y en las colas de 28,6% y 0,15%, respectivamente y con porcentaje de recuperación de cobre de un 86,5%, se evaluó el efecto de ley de  $\text{FeS}_2$  alimentado y tiempos de residencia para cada etapa en términos de recuperación de cobre, leyes de cobre en el concentrado y en colas.

Ley de  $\text{FeS}_2$  alimentado, se fue aumentando gradualmente en un

5% hasta llegar a 31,2% de  $\text{FeS}_2$ , manteniendo la ley de  $\text{CuFeS}_2$  constante, como muestra la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje de  $\text{FeS}_2$  alimentado, de acuerdo a su aumento gradual.

Nº de Prueba	$\text{FeS}_2$ alimentado
1	11,2
2	16,2
3	21,2
4	26,2
5	31,2

Para cada etapa se fue aumentando el tiempo de residencia en 5 minutos, evaluando en este caso 5 tiempos de residencia distintos, como muestra la Tabla 2.

Tabla 2. Aumento gradual del tiempo de residencia para cada etapa.

Etapas	t1(min)	t2(min)	t3(min)	t4(min)	t5(min)
Rougher	25	30	35	40	45
Scavenger	25	30	35	40	45
Cleaner	20	25	30	35	40

Las constantes de cinética para cada tipo de mineral, ya sea flotable, medianamente flotable y no flotable, son descritas en la Tabla 3, obtenidas de estudios de laboratorio (3).

Tabla 3. Constantes de cinética de flotación para cada tipo de mineral.

Mineral	Flotabilidad		
	Flotable	Medianamente	No flotable
Oro	1,20	0,11	0,0
$\text{CuFeS}_2$	1,42	0,16	0,0
$\text{FeS}_2$	0,0510	0,0012	0,0
NGS	0,0072	0,0008	0,0

## RESULTADOS

En la Figura 2(a) se muestran las gráficas de porcentaje de cobre en concentrados finales y colas finales para distintos porcentajes de alimentación de  $\text{FeS}_2$ , y en la Figura 2(b) se muestran la gráfica de los porcentajes de recuperación de cobre para distintos porcentajes de alimentación de  $\text{FeS}_2$ .

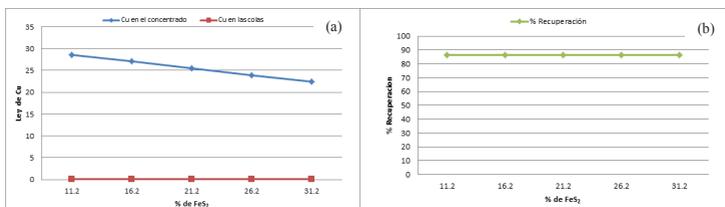


Figura 2. Ley de Cu en el concentrado y colas versus el porcentaje de FeS<sub>2</sub> alimentado (a) y porcentajes de recuperación para distintos % de FeS<sub>2</sub> alimentado (b).

En la Figura 3(a) se muestran las gráficas de ley de cobre en concentrados finales y colas finales para distintos tiempos de residencia y en la Figura 3(b) se muestra la gráfica de los porcentajes de recuperación de cobre para distintos tiempos de residencia.

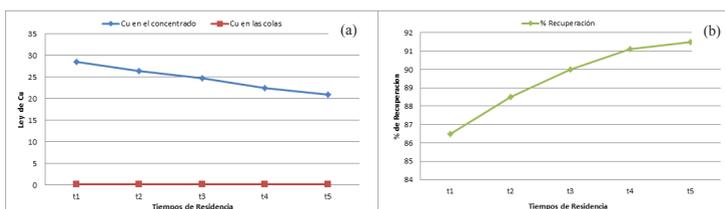


Figura 3. Porcentaje de cobre en concentrado y colas, para los distintos tiempos de residencia (a) y porcentaje de recuperación de Cu versus distintos tiempos de residencia (b).

### Modificación de los flujos.

La herramienta de simulación nos permite modificar el destino de los distintos flujos que participan en el proceso. La siguiente Figura 4, muestra la redestinación de las colas de la primera etapa cleaner, desde la primera etapa rougher a la segunda etapa rougher.

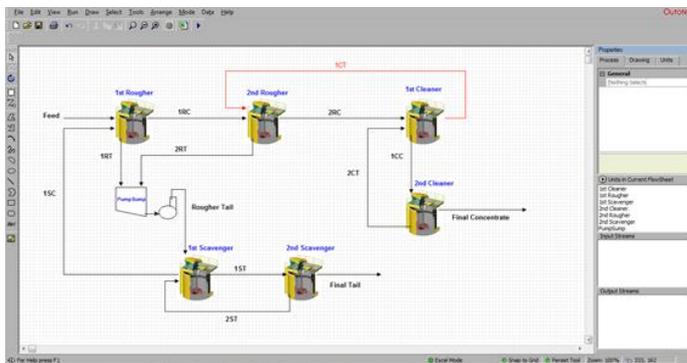


Figura 4. Re destinación de las colas de la primera etapa cleaner.

## DISCUSIONES

Como se aprecia en la Figura 2(a), ante una alimentación constante de 140 tph, manteniendo la ley de alimentación de  $\text{CuFeS}_2$  y aumentando la ley  $\text{FeS}_2$ , disminuye la ley de Cu en el concentrado, ya que al alimentar más  $\text{FeS}_2$  aumenta su recuperación, ensuciando el concentrado, pero manteniendo el porcentaje de recuperación de Cu constante como se aprecia en la Figura 2(b). El  $\text{FeS}_2$  ensucia más el concentrado que la ganga no sulfurosa (NGS) ya que posee una constante cinética más alta, como se observa en la tabla 1, por ende flota con mayor facilidad, es por esto que al aumentar el porcentaje de  $\text{FeS}_2$  en la alimentación, más cantidad de  $\text{FeS}_2$  flota, disminuyendo la ley cobre en el concentrado.

Al aumentar el tiempo de residencia en la celdas según Figura 3(a), disminuye la ley de Cu en el concentrado de 28,6% a 21 %, debido a que se les da más tiempo a la  $\text{FeS}_2$  y NGS para que floten y logren integrarse a la espuma mineralizada, logrando ensuciar los concentrados. Como se aprecia en la Figura 3(b), ante el aumento del tiempo de residencia aumenta la recuperación de cobre desde 86,5 a 91,4 %.

Al modificar el destino las colas de la primera etapa cleaner, desde la primera etapa rougher recirculándolo a la segunda etapa rougher, disminuyo la ley del concentrado final y de las colas a 27,8%, y 0,14 %, respectivamente, ya que bajan las leyes de Cu que alimentan directamente a la primera etapa cleaner, aun así se logró aumentar la

recuperación de Cu 87,9%, esto debido a que al alimentar la colas de la primera etapa cleaner a la segunda etapa rougher aumento la recuperación másica, por ende, aumento el flujo de Cu fino en los concentrados, logrando mejores recuperaciones.

## CONCLUSIONES

Se simuló en un software comercial, un modelo del proceso de flotación para etapas rougher, cleaner y scavenger, analizando el efecto de distintas variables y la confección de distintos circuitos, encontrándose que el circuito que obtuvo los mejores parámetros metalúrgicos fue con una ley de cobre en los concentrados de un 28,6%, colas finales con un 0,15% de Cu y con un porcentaje de recuperación de un 86,5%.

Al aumentar la ley de alimentación de  $\text{FeS}_2$  de un 11,2% a un 31,2% las leyes de Cu en el concentrado disminuyeron de 28,6% a un 22,5% manteniendo fija la recuperación en 86,5%.

Al aumentar los tiempos de residencia de las etapas rougher y scavenger de 25 minutos a 45 minutos y de las etapas cleaner de 20 a 40 min, aumento la recuperación de cobre de 86,5% a 91,5%, y las leyes de Cu en los concentrados disminuyeron de 28,6 % a 21,0 %.

Al modificar la recirculación de los flujos se puede analizar fácilmente mediante los índices metalúrgicos de la flotación las mejoras al circuito, en este caso, la recirculación de la cola de la primera etapa cleaner a la segunda etapa rougher disminuyo las leyes de concentrado y cola final, y aumento la recuperación global del circuito modificado.

## REFERENCIAS

1. B. A. Wills, Mineral Processing Technology, 6ª ed., Butterworth-Heinemann, 1997.
2. J. L. Reyes B, "Optimización de circuitos de flotación en computadora", XIII Encuentro Sobre Procesamiento de Minerales, San Luis Potosí, México, 2006.
3. P. Lamberg, "HSC Sim 6.1 Tutorials, Building a Circuit with Floatability Components Models", 2007.

Modelos para la lixiviación en pilas  
de oro por cianuración. Revision.

Cyanidation models for heap  
leaching gold ores. A review.

Fernando Torres  
Oscar E. Moreno  
Adriana S. Tua  
Germán Rodríguez  
Juan P. Moreno

---

Instituto de Investigaciones Mineras-Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas,  
Universidad Nacional de Catamarca. Maximio Victoria N° 55. Catamarca.  
Argentina. ftorres.ft241@gmail.com



## RESUMEN

La lixiviación en pilas es un proceso de bajo costo para recuperar metales de sus menas que fue desarrollado a principios de los años 1.970. Con este método muchos de los materiales considerados estériles en su momento, pueden ser procesados y sus valores metálicos recuperados. A esto se suma que se debe afrontar el procesamiento de menas de muy baja ley y con asociaciones mineralógicas-complejas. En este escenario la Hidrometalurgia como método de concentración de minerales a través de la lixiviación en pilas, ha crecido significativamente, por su bajo costo y por la posibilidad de tratar grandes tonelajes de minerales de muy baja ley. Los modelos de lixiviación son una herramienta para el manejo del inventario de metales para definir la producción y elaborar los planes de producción para satisfacer las necesidades económicas de los proyectos mineros en operación. La problemática es mayor al manejar inventarios cuando las pilas son permanentes, debido a los diversos factores de incertidumbre que gobiernan la operatividad de estos sistemas cerrados de lixiviación. El objetivo de este trabajo es plantear el estado actual del conocimiento de los modelos matemáticos aplicados a la lixiviación de minerales de oro por el método de cianuración.

**Palabras clave:** Modelos de lixiviación en pilas. Menas de Oro. Revisión.

## ABSTRACT

Heap leaching is a low-cost process to recover metals from its ores that was developed in the early 1970s. With this method, many of the materials considered sterile at the time, can be processed and their metal values recovered. Added to this is the processing of very low grade ores and complex mineralogical associations. In this scenario, Hydrometallurgy as a method of concentrating minerals through heap leaching has grown significantly, due to its low cost and the possibility of treating large tonnages of very low grade minerals. Leaching models are a tool for managing the metal inventory to define production and prepare production plans to meet the economic needs of mining projects in operation. The problem is greater when managing inventories when heap are permanent, due to the various factors of un-

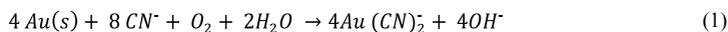
certainty that govern the operation of these closed leaching systems. The objective of this paper is to present the current state of knowledge of the mathematical models applied to the leaching of gold ores by the cyanidation method.

**Keywords:** Heap leach models. Gold ores. Review.

## INTRODUCCIÓN

Muchos modelos de lixiviación en pilas han sido desarrollados para contribuir a expresar matemáticamente los fenómenos que ocurren en la lixiviación de minerales metálicos, con el objetivo de estudiar la cinética de extracción y obtener modelos que puedan simular con el menor error posible los valores metálicos a obtener, facilitando los planes de producción a futuro con estimaciones certeras. Los modelos deben responder, además del metal a extraer, a las características mineralógicas de la mena portadora.

En la superficie de las partículas de oro, los agentes de lixiviación reaccionan con el oro sólido según la ecuación de Elsner:



La cinética de esta reacción es bien conocida para finos, debido a que la lixiviación en tanques con cianuro representa la mayoría de la producción mundial de oro. Los modelos desarrollados incluyen las concentraciones de cianuro, de oxígeno, y el tamaño de las partículas. Sin embargo, todavía no se ha desarrollado ningún modelo cinético para partículas gruesas de mineral de oro, tal como se utiliza industrialmente, la denominada lixiviación en pilas del ROM (“Run of Mine”), es decir con la granulometría con la que sale de la mina, excluyendo el costo de trituración, un costo alto que hace inaplicable el método para leyes bajas de mineral. Por otra parte, la complejidad de las menas de oro va siendo cada vez mayor, y esto conduce a la aplicación de modelos de cianuración para menas refractarias.

## MODELOS MATEMÁTICOS

Los modelos matemáticos consideran los efectos de los mecanismos de transporte sobre el proceso y usan un mecanismo electroquímico para describir la cianuración del oro a nivel de grano. La Trans-

ferencia de masa de los reactantes y de los productos de la reacción en la pila se describen usando los conceptos de reactor de lecho fijo fluidizado (trickle bed reactor), que opera en condiciones de flujo transitorio no saturado. [1]

En los últimos 30 años se han desarrollado distintos modelos que varían según la cantidad de fenómenos considerados y la complejidad. Dixon [2], los clasifica en las categorías siguientes: Modelos abióticos: aquellos que se encuentran limitados a situaciones donde no existe regeneración de reactivos en la pila, que han sido aplicados a la lixiviación de óxidos de cobre y a la cianuración de oro, destacando las publicaciones de Roman, Benner, & Becker [3] y Dixon & Hendrix [4][5]; Modelos de biolixiviación-biooxidación: Utilizados para recuperación de cobre y aplicados a la menas sulfuradas de oro que resultan refractarias al cianuro. En esta categoría, destaca el modelo HeapSim©, descrito en las publicaciones de Bouffard & Dixon, [6], con una descripción de los principales procesos que ocurren en el interior de la pila. Por otra parte, los modelos multidimensionales, ofrecen un enfoque distinto del proceso, por medio de la aplicación de la fluido-dinámica computacional CFD (computing fluid dynamics) a la lixiviación, McBride [7], que confiere al modelo la habilidad de simular estructuras espaciales en las pilas; en estos modelos destacan el modelo de Bennett [8] y el modelo desarrollado por Leahy & Schwarz, [9] y De Andrade Lima [10].

Sanchez-Chacón & G.T. Lapidus [11], desarrollaron un modelo para describir el proceso de lixiviación en pilas en la extracción de oro por cianuración para menas no-refractarias. Este modelo considera que el flujo de reactantes difunde en partículas porosas para reaccionar con los granos metálicos de oro, considerando los efectos de los mecanismos de transporte y usa un mecanismo electroquímico para describir la cianuración de oro a nivel de partícula. La transferencia de masa de los reactantes y los productos en la pila, son descriptos usando los conceptos de reactor de lecho fijo fluidizado.

Crundwell y Godorr [12], desarrollaron un modelo basado en el modelo del núcleo recesivo (shrinking model), planteando que sobre la partícula de oro se forma una capa de material pasivante a medida que la lixiviación procede que aumenta en tamaño y considera a este fenómeno como el controlante de la cinética de la lixiviación de oro.

## TIPOS DE DEPÓSITOS DEL REACTANTE SÓLIDO: DEPÓSITO INTRA-PARTICULAR Y DEPÓSITOS SUPERFICIALES

La liberación del sólido reactante (oro) se produce por reducción de tamaños. En la lixiviación en pilas, donde los tamaños de apilamiento tienen un  $P_{80}$  alrededor de de  $\frac{1}{2}$ " a 1" puede considerarse que se encontrarán muy pocas partículas del sólido reactante liberadas y la mayor parte estarán como depósitos intra-particulares en la red porosa al interior de la misma, tal como se muestra en la Figura 1. En la lixiviación convencional en tanques se incluye la molienda y el tamaño de partículas tiene un  $P_{80}$  alrededor de 74 micrones, por este motivo se encontrarán más partículas liberadas como depósitos superficiales del sólido reactante. Wadsworth [13], tiene en cuenta los dos depósitos pero supone que la disolución ocurre en serie (primero la disolución de los depósitos superficiales y luego los depósitos intra-particulares del sólido reactante. Dixon y Hendrix [4], suponen que se producen en paralelo, es decir simultáneamente.

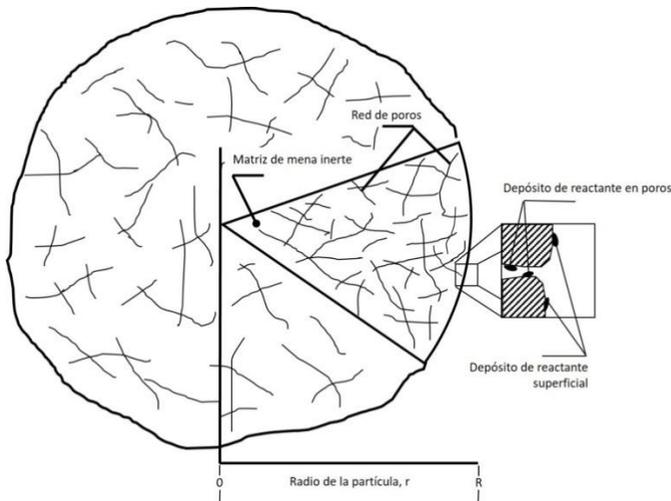


Figura 1: Efectos de la trituración y la accesibilidad de la solución lixiviante a los espacios porales de una partícula. Fuente: [4]

## MODELO PARA PARTÍCULAS FINAS:

Pueden considerarse en este modelo las partículas inferiores a #10, [15]. El modelo no tiene en cuenta los fenómenos de difusión, porque no tienen gran influencia en la velocidad de conversión. La ecuación de velocidad de Dixon y Hendrix [4] puede escribirse como:

$$G_0 \frac{dX'}{dt} = G_0 \frac{(1-X')^\varphi}{\omega}; \text{ Donde: } X' = \frac{X}{X_{\max}} \quad (2)$$

X = Extracción de oro (%)

X<sub>max</sub> = Extracción máxima de oro (%)

T = tiempo (s)

φ = Coeficiente que depende de la forma de la partícula

G<sub>0</sub> = Ley inicial de oro (KmolAu/Kg mena)

El tiempo de la reacción, ω puede escribirse en función de la temperatura y la concentración de cianuro de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\omega} = K' e^{-E_a/RT} C_{NaCN}^n \quad (3)$$

Donde:

K' = constante de velocidad (s<sup>-1</sup>)

T = Temperatura (°K)

E<sub>a</sub> = Energía de activación (J/Kmol)

R = Constante de los gases (8314 KJ/mol)

C = Concentración de cianuro (Kmol/m<sup>3</sup>)

n = orden reacción respecto a la concentración de cianuro.

## MODELO PARA PARTÍCULAS GRUESAS:

Los modelos para partículas gruesas deben considerar la difusión de los reactantes y los productos, nos permitirán calcular: a) La concentración de cianuro. b) La concentración de O<sub>2</sub> y c) La concentración de oro disuelto en partículas porosas y a diferentes tiempos, también podremos obtener la extracción de oro y la recuperación, la cual será igual a la extracción si la difusión es extremadamente alta y menor si ocurre lo contrario. La ecuación de flujo en una partícula porosa esférica de radio R y de porosidad ε que se supone constante y uniforme (m<sup>3</sup>solución/m<sup>3</sup>), con una tortuosidad de sus poros, τ (msolución/m<sup>3</sup>) y una densidad de partícula ρ (Kg mineral/m<sup>3</sup> mineral) está dada por:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 j_r = \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} - s; \text{ s = velocidad neta de producción de soluto (kmol soluto/m}^3\text{/s)} \quad (4)$$

El flujo del soluto en un medio poroso en una esfera tortuosa es

(Ley de Fick):

$$J_r = -\frac{D\varepsilon}{\tau} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (5)$$

El modelo no tiene en cuenta las reacciones laterales del cianuro, formando complejos con el Cinc, el Hierro, la Plata, y el Cobre, entre otros.

$$s_i = v \rho G_0 \left(\frac{dX}{dt}\right)^i \quad (6)$$

Donde:

$v$  : Moles de soluto/mol de metal reaccionado (-2 para CNNa; 1 para Au; -1/4 para  $O_2$ )

$\rho$ : Peso específico mineral (Kg. mineral/m<sup>3</sup> mineral)

$G_0$ : Ley oro (Kmol Au/Kg mineral)

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)^i = K' e^{\frac{E_a}{RT}} C_{NaCN}^n C_{O_2}^{0,5} (1 - X^i)^\varphi \quad (7)$$

La ecuación para la disolución de oro es:

$$s_{Au}^{(i)} = -2G_0 \rho K' e^{\frac{E_a}{RT}} (1 - X_{old}^{(i)})^\varphi (C_{NaCN;old}^{(i)})^n (C_{O_2;old}^{(i)})^{0,5} = K_{Au}^{(i)} \quad (8)$$

En la Figura 2, se muestra cómo reacciona el complejo dicianoaurato y como se transporta a través de la pila en función del tiempo de referencia de la corrida (6,5 días y en la mitad de la pila). Se ha graficado: La fracción de oro que no reacciona; el complejo que se encuentra dentro de las partículas minerales; el oro en la solución que percola en la pila y, finalmente, el oro que está saliendo de la pila como solución enriquecida. Se ve que todo el oro reacciona en menos de una semana. El mayor tiempo requerido para la extracción final depende de la difusión del complejo de oro  $[Au(CN)_2]$  a través de la partícula porosa, en el camino hacia el seno de la solución [11]. El hecho que la reacción química en capa límite solamente ocurre al principio del proceso es importante, porque después de este período (antes de la semana) la concentración de cianuro en la solución lixivante puede ser reducida en gran medida, confirmando lo encontrado por Bartlett [14].

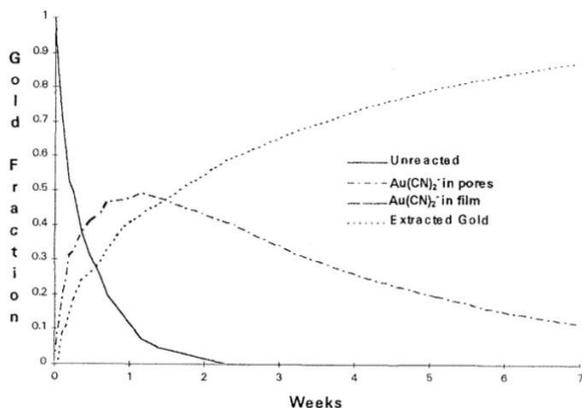


Figura 2: Distribución de oro en una lixiviación en función del tiempo. Fuente: [11]

## MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL TRATAMIENTO DE “RUN OF MINE”

El procesamiento del ROM (“Run of mine”: Mineral de mina), será cada vez más una alternativa para hacer económicamente factibles muchos yacimientos actualmente inexplorados al eliminar la trituración secundaria, que representa un porcentaje elevado en el costo operativo por tonelada de mineral procesado. La lixiviación con cianuro se practica en más de 100 operaciones en todo el mundo, y representa el 12% de la producción mundial de oro. 33% de las operaciones se apilan con mineral run-of-mine (ROM), 19% con una mezcla de ROM y minerales triturados, y el resto, 48%, con mineral triturado. [15]

El ROM tiene una distribución de tamaño de partícula más gruesa, más amplia, y por consecuencia más heterogénea, que el mineral triturado, ello conduce a pilas con menor permeabilidad y mayores dificultades para mojarlas en su totalidad, encontrándose también problemas operativos como la “compactación de pilas” que afecta la recuperación final. A escala industrial, las recuperaciones de oro de ROM oscilan entre 50 y 65%, mientras que las recuperaciones de lixiviación en pilas de oro en mineral triturado son típicamente un 20% más altas que las pilas armadas con ROM [15].

En el tratamiento del ROM, el sólido reactante se encuentra exclusivamente como depósito intra particular. Bouffard y Dixon [15], presentaron una comparación de la cinética de difusión poral en la lixiviación para tamaños  $-1.7$  mm (10 mallas) las que requirieron solo 24 horas para alcanzar la completa disolución de oro, mientras que partículas entre  $102$   $\mu$ m ( $4''$ ) to  $152$   $\mu$ m ( $6''$ ) requirieron 85 días para ello. La lixiviación de partículas de  $-1,7$  mm (10 mallas) se completó en 24 horas. La cinética de lixiviación no fue influenciada por el pH o la concentración de oro disuelto. Aplicaron 3 modelos: Un modelo de partículas finas (expresado en la ecuación 2) un segundo modelo que incluye la difusión al modelo anterior, y un tercer modelo (ya que los 2 anteriores no reprodujeron bien la recuperación). Las partículas menores a  $1,7$  mm ( $\#10$ ) no sufren ninguna limitación por difusión y la cinética es casi directamente proporcional a la concentración de cianuro (ec. 3). 2) El Modelo de difusión/reacción para predecir la cinética de disolución de estas partículas finas no sería aplicable a partículas de mayor tamaño como ROM. 3) La cinética de lixiviación de oro intrínseca se mostró lejos más lenta que la difusión hacia adentro de las partículas de cianuro u oro, y la difusión hacia afuera del complejo dicianoaurato.

## CONCLUSIONES

-A medida que las partículas minerales a lixiviar son más gruesas, lo que realmente cambia es el desplazamiento total (camino) de los reactivos (Cianuro, Oxígeno) hacia el interior de las partículas y cuando estos acceden al reactante (el oro), el complejo dicianoaurato debe recorrer el camino de regreso hasta la solución, este tiempo es mucho mayor cuanto mayor es el tamaño de partícula y depende principalmente de la conexión del sistema de grietas al interior de las partículas (tortuosidad).

-La heterogeneidad granulométrica del ROM reduce la permeabilidad en la pila, contribuyendo a la aparición de los fenómenos de inundaciones por compactación y sectores que se mojan parcialmente por capilaridad o inclusive quedan sin humedecerse.

-Los modelos matemáticos aplicables a partículas finas tales como las que se tratan en plantas convencionales de agitación, funcionan adecuadamente por el hecho que la etapa controlante generalmente es la reacción química.

-En la lixiviación en pilas de mineral triturado, hay una serie de modelos matemáticos que ajustan bien a las estimaciones, y consideran a la difusión como la etapa controlante del proceso.

-En la lixiviación de “run of mine”, los modelos tradicionales no dan buen resultados (en general sobreestiman la recuperación), y esto tiene que ver con las condiciones de las fracturas que conforman la red porosa al interior de las partículas de gran tamaño y la matriz mineral en la que se inserta el oro además de la heterogeneidad de las partículas que afecta seriamente la permeabilidad de la pila.

### **BIBLIOGRAFÍA CITADA:**

1. A. Gianetto and V. Specchia. Trickle-bed reactors: State of art and perspectives. Chemical Engineering Science. Vol. 47. No. 13114. pp. 3197-3213. 1992.
2. Dixon, D. G. Heap Leach Modeling. The current state of the art. Hydrometallurgy 2003 - Vol 1. (págs. 289-314). TMS.
3. Roman, R. J., Benner, B. R., & Becker, G. W. Diffusion model for heap leaching and its application to scale-up. (1974). AIME Transactions Vol. 256, págs. 247-252.
4. Dixon, D. G., & Hendrix, J. L. A general model for leaching of one or more solid reactants from porous ore particles. Metallurgical Transactions B, 24b, págs. 157-169. (1993).
5. Dixon, D. G., & Hendrix, J. L. A mathematical model for heap leaching of one or more solid reactants from porous ore pellets. Metallurgical Transactions B, 24B, págs. 1087-1102. (1993).
6. Bouffard, S. C., & Dixon, D. G. Modeling pyrite bioleaching in isothermal test columns with Heap Sim model.. Hydrometallurgy, 95, págs. 215-226. (2009)
7. D. McBride, M. Cross a, J.E. Gebhardt. Heap leach modeling employing CFD technology: A ‘process’ heap model. Minerals Engineering 33 72–79. (2012)
8. Bennett, C. R., McBride, D., & Gebhardt, J. E. A comprehensive model for copper sulphide heap leaching Part 1: Basic formulation and validation through column test simulation. Hydrometallurgy, 127-128, págs. 150-161. (2012).
9. Leahy, M. J., & Schwarz, M. P. Modeling jarosite precipitation in isothermal chalcopyrite bioleaching columns. Hydrometa-

- llurgy, 98, págs. 181-191. (2009).
10. L.R.P. De Andrade Lima. A mathematical model for isothermal heap and column leaching.. Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 21, No. 03, pp. 435 - 447, July - September 2004. ISSN:0104-6632.
  11. A.E. Sanchez-Chacón, G.T. Lapidus. Model for heap leaching of gold ores by cyanidation.. Hydrometallurgy 44 ; 1-20. (1.997)
  12. Crundwell Frank K. A & Godorr Sven A. Mathematical model of the leaching of gold in cyanide solutions. Hydrometallurgy 44; 147- 162. (1997)
  13. M.E. Wadsworth, X. Zhu, J.S. Thompson, C.J. Pereira. Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism. Hydrometallurgy 57; 1–11. (2000)
  14. Bartlett, R.W. Metal extraction from ores by heap leaching. The Extraction and Processing Distinguished Lecture. The Iron and Steel Society of AIME 28B; 529–545. (1997).
  15. Bouffard Sylvie C. & Dixon David G. Evaluation of kinetic and diffusion phenomena in cyanide leaching of crushed and run-of-mine gold ores. Hydrometallurgy 86 ; 63–71. (2007)

Modelación de la propagación de incendios de carbon a gran escala producidos por la combustión espontánea en los frentes de explotación en minería de carbón a cielo abierto y diseño de estrategias de apagado para el cierre de minas

Modeling the propagation of large-scale coal fire produced by spontaneous combustion in the operating fronts in open pit mining and design of shut-off strategies for mine closure

Bustamante Rúa M.O.<sup>1</sup>  
Bustamante Baena P.<sup>1</sup>  
Daza Aragón A.J.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín, Carrera 65 No. 63-20 Bloque 54, Colombia  
[pabustamanteba@unal.edu.co](mailto:pabustamanteba@unal.edu.co)

## RESUMEN

La combustión espontánea de carbón es un problema que afecta la operación minera y genera impactos ambientales, económicos, sociales y geotécnicos, siendo un tema de gran preocupación para el cierre de mina. Este fenómeno ha sido dividido en dos procesos: ignición y propagación. La propagación de incendios en mantos de carbón se desarrolla debido a un conjunto de factores como la dirección y la velocidad del aire, el fracturamiento y la temperatura. En este trabajo la transferencia de calor y la cinética química es estudiada a partir de las ecuaciones de conservación de energía y especies, respectivamente, usando el software COMSOL Multiphysics para simular la propagación de los incendios en los mantos de carbón. Se analizaron dos posibles escenarios que usualmente ocurren en las paredes de los mantos de carbón como los focos de incendio, donde la reacción se encuentra en una etapa temprana, y la pantalla completa cuando el incendio se encuentra en una etapa avanzada de propagación y se extiende en una gran área. Se encontró que la cinética de propagación del incendio cambia dependiendo de la temperatura, del fracturamiento del macizo rocoso y el área de influencia del incendio. Se planteó el método PROPEX como una propuesta innovadora de extinción de incendios a largo plazo para el correcto cierre de minas.

**Palabras claves:** carbón, combustión espontánea, extinción de incendios, cierre de minas.

## ABSTRACT

Spontaneous coal combustion is a problem that affects the mining operation and generates environmental, economic, social and geotechnical impacts, being an issue of great concern for mine closure. This phenomenon has been divided into two processes: ignition and propagation. Fire propagation develops in coal seams because of a set of factors such as direction and wind speed, fracturing and temperature. In this work, heat transfer and chemical kinetics are studied from conservation equations of energy and species, respectively, using the software COMSOL Multiphysics to simulate the propagation of fires in coal seams. We analyze two possible scenarios that usually occur in the walls of the coal seams, such as fire focus, when the reaction is at an early stage, and the complete screens, when the fire is in an

advanced state and extends to a greater area. It was found that the propagation kinetics of the fire changes depending on the temperature, the fracturing of rock mass and the area of fire influence. The PROPEX method is proposed as an innovative long-term fire extinguishing proposal for the correct closure of mines.

**Keywords:** coal, spontaneous combustion, fire extinction, mine closure.

## INTRODUCCIÓN

### Combustión espontánea de carbón

La combustión espontánea es un tema de gran preocupación en las minas de carbón del mundo, ya que provoca problemas ambientales, al generar emisiones de material particulado y gases contaminantes a la atmósfera como el dióxido de carbono y el monóxido de carbono como se observa en la Figura 1, pérdidas económicas por el consumo de las reservas [1], problemas de inestabilidad debido a la afectación geotécnica del macizo rocoso [2] y problemas de salud pública por la cercanía con comunidades [3].



Figura 1. Incendios de carbón por combustión espontánea en la mina.

El origen de la combustión espontánea se puede explicar a partir de una secuencia de reacciones químicas y a procesos de oxidación en la superficie del carbón, ayudado de factores tales como los geológicos, estructurales, tipos de forestación cercana, cercanías a costas, mineralogía, composición, humedad relativa del aire, composición interna del carbón, etc. [4]–[8]. La propagación de incendios de carbón es generada por una secuencia de reacciones químicas, acompañadas de una intensa liberación de calor en el frente de reacción en minas a cielo abierto y puede ser estudiada teniendo en cuenta la termodinámica y la cinética química, las cuales obedecen a las ecuaciones de conservación de energía y especies, respectivamente. La detección de incendios en estado de propagación es útil para predecir su desa-

rollo en el manto y puede proporcionarnos información valiosa para controlar y extinguir los incendios de carbón, lo cual debe ser tenido en cuenta para la etapa de abandono. La etapa de cierre de minas en Colombia está enmarcada en el artículo 84 y 95 de la ley 685 de 2001, el decreto 2811 de 1974, entre otros, estableciendo el desarrollo obligatorio por parte del titular minero. El país cuenta principalmente con ejemplos en la minería de carbón a gran escala en la parte norte del país. Allí se tiene el reporte de restauración morfológica efectuada en sus áreas y la recuperación del uso del suelo. En el caso de Cerrejón, los incendios en los mantos de carbón se presentaron en mayor medida durante la operación, por lo cual la empresa ha realizado un conjunto de modificaciones con respecto al plan de cierre inicial a causa de los problemas ambientales. Desde el punto de vista técnico en la minería los procesos de cierre de mina, son tan variados como el tipo de minería puede desarrollarse, a nivel general se dice que los planes pretenden asegurar la estabilidad química, física y el uso del territorio en las áreas minadas. En este sentido, es de vital importancia realizar acciones para controlar y extinguir los incendios desarrollados en los tajos de la mina, ya que dichas áreas posterior a la explotación deben quedar en óptimas condiciones para futuros usos y adicionalmente se debe garantizar que las comunidades de la región no se vean afectadas por la presencia de gases contaminantes.

## MODELOS MATEMÁTICOS

Para resolver un problema relacionado con transferencia de calor y transferencia de masa en un fluido, es conveniente comenzar con ecuaciones basadas en leyes de conservación de sistemas físicos. Estas ecuaciones incluyen: la ecuación de la energía (conservación de la energía), ecuación de conservación de las especies y la ecuación de continuidad. Para un volumen estacionario la conservación de las especies [9]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i V) - \nabla \cdot J_i + r_i \quad (1)$$

donde  $\partial C_i / \partial t$  es la tasa de generación de especies  $i$  por unidad de volumen,  $\nabla \cdot (C_i V)$  es la tasa neta de convección de especies  $i$  por unidad de volumen,  $\nabla \cdot J_i$  es la tasa neta de difusión de especies  $i$  por unidad de volumen y  $r_i$  es la tasa de producción de especies  $i$  por unidad de volumen. Para un elemento de un volumen estacionario a

través del cual fluye un fluido puro, se tiene la ecuación de energía para la transferencia de calor a través de medio poroso es [9]:

$$(1 - \theta)\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = (1 - \theta)\nabla \cdot (K_s \nabla T_s) + (1 - \theta)q_s^m \quad (2)$$

y en la fase fluida es:

$$\theta(\rho c_p) \frac{\partial T_f}{\partial t} + (\rho c_p)_f u \cdot \nabla T_f = \theta \nabla \cdot (K_f \nabla T_f) + \theta q_s^m \quad (3)$$

donde  $\theta$  es la porosidad del medio,  $c$  es la capacidad calorífica del sólido,  $c_p$  es la capacidad calorífica del fluido,  $u$  es el campo de velocidad a través del medio,  $K_s$  y  $K_f$  son los coeficientes de transferencia de calor del sólido y el fluido, respectivamente,  $q_s^m$  es la tasa de generación de calor (reacción exotérmica).

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para determinar valores iniciales de la simulación en COMSOL se hicieron diferentes estudios previos referentes a la velocidad de propagación y el volumen de carbón consumido bajo condiciones normales de los incendios de la mina, obteniendo valores de 5,6 a 7 cm/día. En laboratorio se desarrolló una prueba, en la cual se sometió un bloque de carbón a altas temperaturas y se miró el comportamiento de transformación de carbón a ceniza para así tener una base de la combustión de carbón. Los resultados de los ensayos para evaluar el consumo de carbón en una muestra con exceso de oxígeno fue de 59,5 cm<sup>3</sup>/min y para las muestras sin exceso de oxígeno fue de 35 cm<sup>3</sup>/min.

### Simulaciones

Los balances obtenidos están constituidos por un Sistema no lineal de ecuaciones diferenciales parciales que se resolvieron por medio de métodos numéricos usando COMSOL Multiphysics que implementa método de elementos finitos (MEF). Los parámetros utilizados para la simulación se muestran en la Tabla 1, algunos de estos fueron calculados experimentalmente y otros se obtuvieron a partir de la literatura.

Tabla 1. Parámetros usados en la simulación [6], [7], [9]–[11]

	Carbón	Arenisca	Conglomerado
Conductividad Térmica (W/m K)	0,20	2,90	2,15
Densidad del Carbón (kg/m <sup>3</sup> )	1.200	2.600	2.000
Calor específico(J/kg K)	1.130	745	819

## PROPEX

El PROPEX es un método novedoso a nivel mundial que utiliza un producto compuesto por nanoclinker, sales de ácido carbónico y un agente espumante, que se usa para la extinción de incendios a alta temperatura en las minas de carbón, y además actúa como un agente ignífugo sobre el mineral evitando la propagación y reactivación del incendio. Las ventajas que tiene este método es que tiene la capacidad de extinguir incendios a alta temperatura mayores a 700 °C, generando una capa protectora en el carbón, evitando que el oxígeno entre en contacto con las paredes finales de los tajos de la mina.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se observa la tasa a la que se consume el carbón en el tiempo, dependiendo de la temperatura del incendio. Se tiene que la tasa de consumo de carbón aumenta con el incremento de la temperatura. Por lo tanto, si el manto de carbón presenta un incendio con una temperatura de 200°C, la tasa de consumo de carbón es aproximadamente 200 cm<sup>3</sup>/hora, mientras que, si el incendio presenta una temperatura de 1.200 °C, la tasa de consumo de carbón es aproximadamente 3.000 cm<sup>3</sup>/hora. Los campos de velocidades altos con valores de 0,005 y 0,001 m/s, los diámetros están asociados a fisuras en el macizo. Por otro lado, para campos de velocidades bajos con valores entre 0,0001 y 0,00007 m/s, los diámetros están asociadas a grietas para las paredes finales y tajos abandonados. En la Figura 2 se muestra la relación que existe entre la propagación de los incendios con los diámetros característicos de fractura, donde se observa que macizos con fisuras la propagación es de 10-17 cm/día, esto sujeto a la reacción química, ya si las fracturas aumentar el diámetro característico la tasa disminuye, llegando a valores de hasta 4-8 cm/día, favorecido por la convección del aire en el carbón.

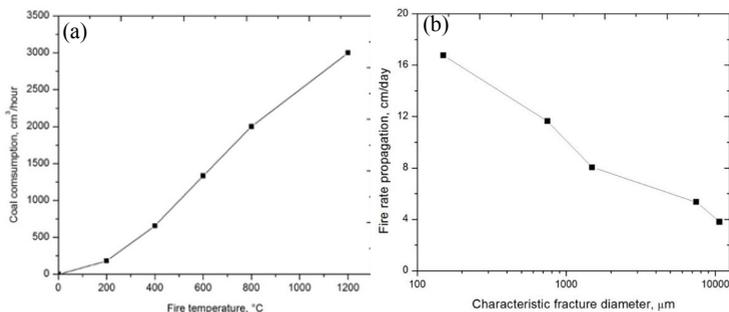


Figura 2. (a) Escala de consumo de carbón dependiendo de las diferentes temperaturas que pueden tener los incendios. (b) Tasa de propagación del incendio dependiendo de los valores de los diámetros característicos de las fracturas predominantes en el macizo rocoso.

### Resultado del PROPEX

En la Figura 3, se presenta la aplicación del producto en campo en diferentes zonas donde se llevaron a cabo las pruebas.



Figura 3. Pruebas en campo del PROPEX.

Las pruebas realizadas a incendios incipientes, de mediana y gran magnitud se presentan en la Figura 4, donde se refleja una disminución drástica de la temperatura del incendio hasta su extinción, teniendo en cuenta que los incendios incipientes se lograban extinguir en un tiempo aproximado de 5 minutos, los incendios de mediana magnitud (superiores a 400 °C) se lograban extinguir en aproximadamente 15 minutos, mientras que para los incendios de gran magnitud (superiores a 750°C) se lograban extinguir en un tiempo de 30 minutos.

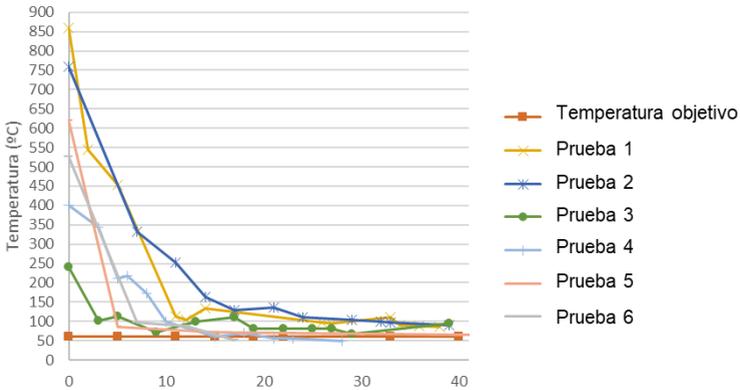


Figura 4. Distribución de temperaturas durante el tiempo de aplicación del PROPEX.

## CONCLUSIONES

Las variables que inciden en la propagación de los incendios son variables intrínsecas, como la densidad, capacidad calorífica y coeficiente de conductividad térmica y las extrínsecas que son la porosidad asociado al micro fracturamiento y fracturamiento.

Las propagaciones de los incendios se pueden dividir en dos motores principales: el primer motor relacionado el comportamiento físico-químico de los carbones del Cerrejón, si el manto de carbón presenta un incendio con una temperatura de 200 °C, la tasa de consumo de carbón es aproximadamente 200 cm<sup>3</sup>/hora (1 ton—166 días~5,5 meses), mientras que, si el incendio presenta una temperatura de 1.200 °C, la tasa de consumo de carbón es aproximadamente 3.000 cm<sup>3</sup>/hora (1 ton- 12 días). El segundo motor corresponde a los factores relacionados a la actividad minera, las estructuras geológicas, los gases de combustión y la velocidad de los vientos. Todos estos factores producen un campo de velocidad de aire en el macizo rocoso, dicho campo es una expresión analítica o una interfaz de flujo de fluido. Para campos de velocidades altos (0,005 y 0,001 m/s), los diámetros característicos están asociados a fracturas de tipo fisuras con velocidades de propagación de 9-17 cm/día, mientras que para campos de velocidades bajos (0,0001 y 0,00007 m/s), los diámetros característicos están asociados a fracturas de tipo grietas con velocidades de propagación de 3-8 cm/día.

Con el método PROPEX, se logró la efectiva extinción de los incendios, lo cual fue evidenciado a partir de los posteriores monitoreos

que se desarrollaron en las zonas donde se llevaron a cabo las pruebas, lo que lo convierte un mecanismo de control de gran relevancia que debe ser implementado con el fin de garantizar el correcto cierre de minas.

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia y a la empresa Cerrejón por el apoyo y acompañamiento brindado para el desarrollo del proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] J. A. Quintero, S. A. Candela, C. A. Ríos, C. Montes, and C. Uribe, "Spontaneous combustion of the Upper Paleocene Cerrejón Formation coal and generation of clinker in La Guajira Peninsula (Caribbean Region of Colombia)," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 80, no. 3–4, pp. 196–210, 2009.
- [2] E. Díaz, J. Fernández, S. Ordóñez, N. Canto, and A. González, "Carbon and ecological footprints as tools for evaluating the environmental impact of coal mine ventilation air," *Ecol. Indic.*, vol. 18, pp. 126–130, 2012.
- [3] R. B. Finkelman, "Potential health impacts of burning coal beds and waste banks," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 59, no. 1–2, pp. 19–24, 2004.
- [4] P. K. Gangopadhyay and K. Lahiri-Dutt, "Detecting Coalfires with Remote Sensing: A Comparative Study of Selected Countries.," *Resour. Manag. Asia-Pacific Progr.*, p. 17, 2005.
- [5] K. G. P. Nunes and N. R. Marcilio, "Determination of the kinetic parameters of Oxy-fuel combustion of coal with a high ash content," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 1, pp. 211–223, 2015.
- [6] J. D. N. Pone *et al.*, "The spontaneous combustion of coal and its by-products in the Witbank and Sasolburg coalfields of South Africa," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 72, no. 2, pp. 124–140, 2007.
- [7] W. Lu, Y.-J. Cao, and J. C. Tien, "Method for prevention and control of spontaneous combustion of coal seam and its application in mining field," *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 5, pp. 839–846, 2017.
- [8] N. T. Moxon and S. B. Richardson, "Development of a self-heating index for coal." *Coal Preparation*, pp. 91–105, 1985.
- [9] R. Warren M, H. James P, and C. Young I, *Handbook of Heat*

*Transfer Calculations*, MCGRAW-HILL., vol. 99, no. 3. New York San Francisco Washington, D.C. Auckland Bogota Caracas Lisbon London Madrid Mexico City Milan Montreal New Delhi San Juan Singapore Sydney Tokyo Toronto, 2008.

- [10] E. G. Manger, "Porosity and Bulk Density of Sedimentary Rocks," *Geol. Survey Bull. 1144-E*, p. 62, 1963.
- [11] D. Wu *et al.*, "Numerical investigation on the self-ignition behaviour of coal dust accumulations: The roles of oxygen, diluent gas and dust volume," *Fuel*, vol. 188, pp. 500–510, 2017.

Producción de carbonato de litio:  
simulación mediante aspen plus

Production of lithium carbonate:  
simulation using aspen plus

Riveros Zapata, A.<sup>1,2</sup>  
Ale Ruiz, L.<sup>1</sup>  
Lezama, J.<sup>1</sup>  
Erdmann, E.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Consejo de Investigaciones de la U.N.Sa. (CIUNSa),  
Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5.150, 4.400, Salta, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Beneficios de Minerales, U.N. Sa., Av. Bolivia 5.150, 4.400, Salta,  
Argentina.

<sup>3</sup>Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Av. Madero 399, C1106ACD, C.A.B.A.,  
Argentina.

E-mail: ariveros@unsa.edu.ar



## RESUMEN

La producción de carbonato de litio a partir salmueras en la región del Noroeste Argentino ha cobrado suma importancia, contando a la fecha con plantas productoras y muchos proyectos para la instalación de nuevas plantas. El proceso convencional, inicia con la extracción de la salmuera desde el salar, luego la concentración del litio en la salmuera, por evaporación (solar), y la consecuente precipitación de sales de NaCl y KCl principalmente. Las impurezas de calcio, magnesio y boro, son removidas por precipitación química; finalmente el carbonato de litio se obtiene por precipitación en caliente con carbonato de sodio.

El trabajo presenta los resultados de una simulación estacionaria realizada en Aspen Plus (v. 8.8) que incluye las etapas de concentración, precipitación química de sales de calcio y magnesio (impurezas) y finalmente producción del carbonato de litio. La estrategia de simulación incluye para la etapa de concentración tres cristalizadores y tres filtros; para la remoción de impurezas un reactor del tipo estequiométrico y un reactor de Gibbs con un filtro; por último dos reactores (Gibbs y estequiométrico) para precipitar el carbonato de litio, con un filtro. Los componentes, iónicos y moleculares, empleados en la simulación fueron seleccionados de la base de datos del Aspen Plus, método de cálculo ENRTL-RK. La simulación permite conocer a partir de una dada composición de salmuera, la masa de cristales producidos y los requerimientos de reactivos precipitantes para una dada composición de salmuera cruda. Como resultados globales son calculadas las relaciones NaCl/Salmuera, NaCl+KCl/Salmuera,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /Salmuera y el rendimiento del proceso.

**Palabras Clave:** Litio, Aspen Plus, Salmuera, Simulación.

## ABSTRACT

The production of lithium carbonate from brines in the Northwest region of Argentina has become extremely important, counting to date with production plants and many projects for the installation of new plants. The conventional process begins with the extraction of the brine from the salt pan, then the concentration of lithium in the brine by (solar) evaporation, and the consequent precipitation of salts of NaCl

and KCl mainly. The calcium, magnesium and boron impurities are removed by chemical precipitation; finally, the lithium carbonate is obtained by precipitation with sodium carbonate at temperatures close to 90°C.

This paper presents the results of a stationary simulation performed in Aspen Plus (v. 8.8) that includes the stages of concentration, chemical precipitation of calcium and magnesium salts (impurities) and finally production of lithium carbonate. The simulation strategy includes three crystallizers and three filters for the concentration stage; for the removal of impurities a stoichiometric type reactor and a Gibbs reactor with a filter; lastly two reactors (Gibbs and stoichiometric) to precipitate the lithium carbonate, with a filter. The components, ionic and molecular, used in the simulation were selected from the Aspen Plus database, ENRTL-RK calculation method. The simulation allows to know from a given brine composition, the mass of crystals produced and the requirements of precipitating reagents for a given composition of raw brine. As overall results, the NaCl / Brine, NaCl + KCl / Brine,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  / Brine and the yield of the process are calculated.

**Keywords:** Lithium, Aspen Plus, Brine, Simulation.

## INTRODUCCIÓN

Australia es el mayor productor mundial de Litio a partir de Espodumeno, Chile es el mayor productor mundial de Litio a partir de salmueras y Argentina el segundo productor de importancia en la región, cuya producción data de hace más de 20 años, siendo la empresa pionera Minera del Altiplano - FMC, localizada en el salar del Hombre Muerto (Catamarca), donde se produce carbonato de litio y otra planta de producción de cloruro de litio en la localidad de General Güemes (Salta). La figura 1, muestra la evolución de la producción argentina de productos de litio.

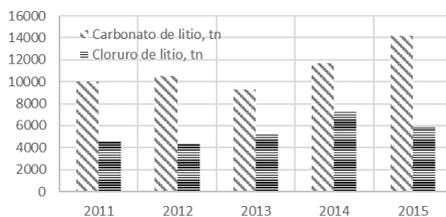


Figura 1. Producción Argentina de productos de litio. Fuente USGS [1]

Actualmente el litio cobró una enorme relevancia, registrando un importante incremento del consumo, debido a su empleo en baterías recargables, tanto en dispositivos de comunicación móvil, como en vehículos eléctricos de transporte. Resultado de este nuevo escenario, la región del Noroeste Argentino (NOA), en particular el altiplano de la Puna, junto con el sur de Bolivia y Norte de Chile, conforman el Triángulo del Litio, región que según los especialistas almacena más del 60% de Litio del planeta. Argentina alberga alrededor de 41 proyectos de exploración/explotación, en distintos niveles de avance, a saber, 2 en operación: MdA - FMC Lithium, en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca) y Sales de Jujuy, del grupo Orocobre, en el Salar de Olaroz (Jujuy); en la provincia de Salta la empresa ADY Resources, de Enirgi Group, en el Salar de Rincón (Salta), posee una planta piloto y un proyecto de emplazamiento de una planta que producirá 50.000 tpa de carbonato de litio; además se encuentran otros 10 proyectos en estado avanzado de desarrollo y 28 en etapas iniciales. Los proyectos se concentran en las provincias de Jujuy, Catamarca y Salta [2].

### Proceso de obtención del carbonato de litio

En la figura 2 se presenta el diagrama de flujo del proceso de producción de carbonato de litio a partir de una salmuera. Luego de la extracción de la salmuera ( $S^a$ ) desde el salar, la misma es bombeada a enormes piletas para la concentración del litio, llevando el contenido de litio desde un valor medio de 600 mg/L en los salares de la puna, hasta los 5.000 - 10.000 mg/L. Consecuencia de la evaporación del agua, cristalizan en las piletas importantes cantidades de NaCl, luego cristaliza también KCl, junto con el NaCl y dependiendo de la composición de la salmuera, otras sales, tal como el  $CaSO_4$ .

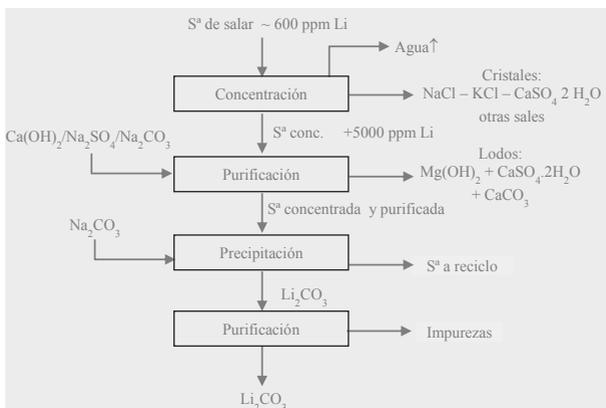
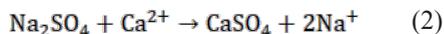
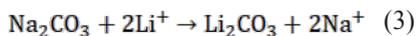


Figura 2. Esquema general de obtención de carbonato de litio a partir de una salmuera.

Previo a la precipitación del litio, es necesario reducir el contenido de calcio y magnesio, lo que se realiza por precipitación química (Ecuaciones 1 y 2), para ello se emplea hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). En el caso de boro, su remoción se logra por extracción por solventes y/o un intercambio iónico.



La etapa de precipitación del carbonato de litio, se realiza en caliente ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ), adicionando a la salmuera concentrada y purificada carbonato de sodio (Ecuación 3).



Una alternativa para la purificación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  precipitado es la disolución con  $\text{CO}_2$ , que produce bicarbonato de litio ( $\text{LiHCO}_3$ ), por filtración son separadas las impurezas insolubles y luego el bicarbonato se descompone térmicamente, produciendo carbonato de litio.

En el caso del proceso de FMC Lithium, a diferencia del resto, procesa la salmuera cruda por un proceso denominado Absorción Se-

lectiva, la salmuera residual retorna al salar, el litio es desorbido, concentrado, purificado por intercambio iónico y finalmente precipitado como carbonato de litio.

Recientemente otros proyectos de litio proponen precipitar fosfato de litio, luego por filtración eliminar las impurezas solubles en la salmuera, posteriormente el fosfato de litio es redissuelto y precipitado finalmente como carbonato de litio.

Los rendimientos de los procesos son bajos (30-50%), y esto se debe fundamentalmente a las pérdidas de litio, tanto en la salmuera que impregna los cristales y los lodos efluentes, como así también en la salmuera ocluida en los cristales.

Es importante tener presente que la composición de la salmuera es característica de cada salar, variando de uno a otro el contenido de las sales disueltas, inclusive en un mismo salar, existe un gradiente de concentraciones de litio, razón por la cual es necesario conocer en esta información en extremo, de manera de estimar el rendimiento del proceso, definir la producción de planta, el dimensionamiento del equipamiento, etc. Como se mencionó, la explotación del Litio en Argentina, salvo las 2 o 3 empresas con plantas productoras, el resto se encuentra en gran medida en etapas de desarrollo primario. Por tal motivo, resulta de especial interés para los proyectistas, contar con herramientas que predigan la respuesta del proceso productivo ante posibles cambios en las variables manipulables del mismo.

## **SIMULACIÓN**

En el presente trabajo se presenta la simulación estacionaria para la obtención de carbonato de litio a partir una salmuera mediante el proceso convencional; simulación desarrollada empleando el software Aspen Plus, versión 8.8.

El método de cálculo seleccionado fue ENRTL-RK, adecuado para la simulación con electrolitos mixtos, dado que utiliza un único marco termodinámico para los cálculos de coeficientes de actividad, la energía libre de Gibbs y la entalpía, en lugar de utilizar modelos separados como ocurre con ELECNRTL.

### **Estrategia de simulación**

Los componentes, seleccionados de la base de datos (Fig. 3), incluyen especies iónicas y moleculares. La carga de la composición

de la salmuera se realizó como especies iónicas, razón por la cual, la primera operación de la simulación corresponde a un reactor (RS-TOIC), donde se forman los compuestos salinos a partir de las especies iónicas.

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H2O
CL-	Conventional	CL-	CL-
NA+	Conventional	NA+	NA+
K+	Conventional	K+	K+
CA++	Conventional	CA++	CA+2
LI+	Conventional	LI+	LI+
MG++	Conventional	MG++	MG+2
SO4--	Conventional	SO4--	SO4-2
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
NACL-S	Solid	SODIUM-CHLORIDE	NACL
KCL-S	Solid	POTASSIUM-CHLORIDE	KCL
CAL	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO
CA(OH)2	Conventional	CALCIUM-HYDROXIDE	CA(OH)2
NA2CO3-S	Solid	SODIUM-CARBONATE	NA2CO3
MG(OH)2S	Solid	MAGNESIUM-HYDROXIDE	MG(OH)2
CASO4-S	Solid	CALCIUM-SULFATE-DIHYDRATE-GYPSUM	CASO4*2H2O
LI2CO3-S	Solid	LITHIUM-CARBONATE	LI2CO3
CACO3-S	Solid	CALCIUM-CARBONATE-CALCITE	CACO3
LICL	Conventional	LITHIUM-CHLORIDE	LICL

Figura 3. Componentes seleccionados de base de datos y composición de salmuera cargada como fracción másica

La concentración de la salmuera se realiza en tres etapas, cada una de las cuales está conformada por un CRYSTALLIZER y un filtro CFUGE. La primera etapa simula la cristalización de NaCl, la segunda la cristalización de NaCl y KCl, por último la de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En cada CRYSTALLIZER se incorporaron datos de solubilidad de la especie a cristalizar, para distintas temperaturas. Para los filtros, se considera una humedad del sólido filtrado, tal que se aproxime a la masa de salmuera impregnante y/u ocluida en los cristales obtenidos en las piletas de evaporación solar reales.



## Resultados y comparación con datos reales

La simulación calcula un rendimiento del proceso del 38% (Fig. 5), correspondiente al flujo alimentado de 24 t/d de salmuera, con 409 mg Li<sup>+</sup>/L, alcanzando una concentración de 12.700 mg Li<sup>+</sup>/L al final de la evaporación y una producción de 30 kg/d de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Main FlowSheet - R.UEC03 - HL705 (Fugg) - SECADO (Final) -	
@Jobtree @Calculate @Sequence   Trns   Stream Flash   Information	
Calculation method	
<input type="radio"/> Fortran <input checked="" type="radio"/> Excel <input type="button" value="Open Excel Spreadsheet"/>	
SALMUERA ALIMENTADA (LIQ):	1000,00 kg/h
SALMUERA ALIMENTADA (SOL):	0,00 kg/h
SALMUERA ALIMENTADA TOTAL:	1000,00 kg/h
LITIO EN SALMUERA:	0,60 kg/h
PRODUCTO FINAL (SOL):	1,58 kg/h
PRODUCTO FINAL (LIQ):	7,10 kg/h
PRODUCTO FINAL TOTAL:	8,68 kg/h
CARBONATO DE LITIO - PRODUCIDO:	1,23 kg/h
CARBONATO DE LITIO - TEÓRICO:	3,21 kg/h
<b>RELACIÓN SALMUERA - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:</b>	<b>814</b>
<b>RENDIMIENTO (%):</b>	<b>38</b>

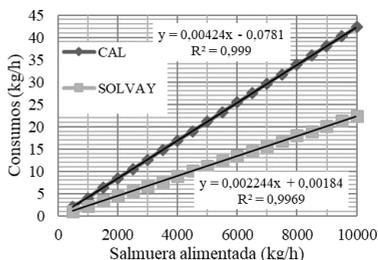


Figura 5. Resultados reportados por la simulación en Aspen Plus (v8.8). Correlación de los consumos en función de flujo de salmuera alimentada.

Los consumos de reactivos precipitantes (cal y soda Solvay) fueron calculados iterativamente, para distintas cantidades de salmuera alimentada, tomando como condición que las cantidades de Mg<sup>++</sup> y de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en la salmuera residual debían ser lo más cercanas a cero. A partir de los resultados de la simulación, se correlacionaron estos consumos, como se muestra en la figura 5, a fin de automatizar el cálculo al variar el flujo de alimentación del proceso.

Los resultados obtenidos en la simulación se aproximan satisfactoriamente a los datos de proyectos y/o plantas productivas que operan en la región NOA. La tabla 2 muestra un comparativo de los principales indicadores utilizados habitualmente por las empresas.

Tabla 2. Indicadores de performance del proceso de producción de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Relación / Indicador	Empresa 1	Empresa 2	Simulación
Salmuera/Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	501	697	814
Solvay/Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,34	1,91	1,83
Cal/Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	3,12	3,39
Salmuera/NaCl	38,5	6,27	16,8
Salmuera/KCl+NaCl	62,7	32,11	30,5

La simulación presenta resultados con advertencias y/o errores, cuando el análisis de laboratorio, de la salmuera, es incompleto por desbalance de cargas iónicas, situación que está siendo analizada a fin de salvar el inconveniente.

## REFERENCIAS

1. Jaskula B. W., (2015). “Minerals Yearbook - Lithium [Advance Release]”. U.S. Geological Survey. USA. 2017.
2. V. Delbuono. Ministerio de Energía y Minería. “Mercado del Litio – Situación actual y perspectivas”. Argentina, 2017.
3. Aspen Plus - Aspen Technology Inc. Getting Started Modeling Processes with Solids, Version Number V8.2, USA, 2011.
4. Aspen Plus - Aspen Technology Inc. Conceptual Solids Models in Aspen Plus V8.4+ Guide to the Demo. USA, 2013.
5. L. Ale Ruiz, A. Riveros, L. Benitez, J. Lezama, “Simulación mediante Aspen Plus de la producción de carbonato de litio a partir de una salmuera concentrada”. X CAIQ 2017.

Purificación de carbonato y hidróxido  
lítio (grado industrial) para usos en  
baterías de Ion-Li

Purification of lithium carbonate and  
hydroxide (technical grade) for Li-Ion  
batteries

Braga P.F.A.<sup>1</sup>  
Pereira C.S.<sup>1</sup>  
Moreira G.C.<sup>1</sup>  
Rosales G. D.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Coordenação de Processamento e  
Tecnologias Mineráis - COPTM, Rio de Janeiro, Brazil.

<sup>2</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad  
de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500  
Mendoza, Argentina.

Contacto: pbraga@cetem.gov.br



## RESUMEN

**E**n este trabajo se propone un nuevo proceso para la purificación de hidróxido y carbonato de litio mediante una vía simple, económica y ambientalmente favorable, para su aplicación para la fabricación de baterías recargables del tipo ion litio y su posterior uso en dispositivos portátiles, de almacenamiento de energía a escala industrial y en vehículos eléctricos.

El proceso propuesto se basa en la diferencia de solubilidades entre los contaminantes presentes en el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{LiOH}$  y dichos compuestos, realizando una serie de lavados y filtraciones consecutivos para eliminar impurezas con baja pérdida del material de interés.

Los resultados obtenidos muestran que la purificación del carbonato de litio de grado técnico es viable, alcanzando los estándares de pureza, 99,7%, necesarios para fabricación de baterías del tipo ion litio, mientras que para el hidróxido de litio de grado técnico la pureza fue mejorada, no alcanzó los estándares para la aplicación en baterías.

**Palabras Clave:** hidróxido de litio, carbonato de litio, purificación, baterías ión-Li.

## ABSTRACT

A simple purification process for lithium hydroxide and carbonate compounds is proposed in this paper, in an economically viable and environmentally friendly procedure, envisaging subsequent application in the production of rechargeable lithium-ion batteries for portable devices, electric vehicles batteries and energy storage devices in industrial scale.

The proposed process is based on the difference in the solubilities between the impurities and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{LiOH}$ , performing a series of consecutive washes and filtrations to eliminate impurities with low loss of the material of interest.

The obtained results show that, the purification is viable to reach the standards in battery application (99,5), for the technical grade lithium carbonate, while the purity of the technical grade lithium hydroxide was also great improved, nevertheless didn't meet standards for battery application.

**Keywords:** lithium hydroxide, lithium carbonate, purification, Li-ion

batteries.

## INTRODUCCIÓN

El litio es el más ligero de todos los metales, tiene una densidad aproximada de la mitad del agua, además de un gran potencial electroquímico. Debido a estas características, el litio se ha convertido en un material estratégico para la nueva generación de baterías recargables (ion-Li) para uso en dispositivos electrónicos o en herramientas eléctricas portátiles. El litio se ha destacado recientemente por su uso en la composición de acumuladores de energía con mayor potencia específica (W/kg) y energía específica (Wh/kg), como las baterías de vehículos eléctricos (EVs), que requieren alta densidad energética y bajo peso (Rosolem, 2016).

En las últimas décadas, ha sido cada vez más visible la creciente demanda de litio en el mercado internacional. El litio ocurre bajo varias formas en la naturaleza, principalmente como: cloruros en salmueras continentales, que representan las mayores reservas mundiales (Salar de Atacama, en Chile, Salar del Hombre Muerto, en Argentina, Salar del Uyuni, en Bolivia); en el agua del mar; en las arcillas hecatoríticas (Nevada, EEUU) y en pegmatitas (aluminosilicatos de litio) en la forma de los minerales espodumeno (principal fuente de litio en Brasil, Australia y Canadá), lepidolita y amblygonita (Goonan, 2016).

En este trabajo se propone un nuevo proceso para la purificación de hidróxido y carbonato de litio, basados en la diferencia de solubilidades con la temperatura entre las impurezas y los productos de interés, mediante lavados y filtraciones consecutivas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Muestras y reactivos

Se utilizaron muestras de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), con una pureza del 98,5%, y de hidróxido de litio monohidrato ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), con una pureza del 54,7%, ambas de grado técnico, producidas en Brasil. Los reactivos utilizados fueron cloruro de bario hidratado ( $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), con pureza del 99,0%, e hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), con una pureza del 95,0%, ambos fabricados por Sigma Aldrich.

### Materiales y equipos

Los ensayos de purificación de los compuestos de litio se realiza-

ron a escala de laboratorio e involucraron operaciones de resolubilización y recristalización del carbonato e hidróxido de litio de grado técnico. El control del proceso fue realizado con las técnicas de espectrofotometría de llama (Fotómetro de Llama Analyser 910), espectrometría de absorción atómica y análisis de azufre y carbono (LECO SC 632 Analyser).

A efectos de la evaluación de los resultados de los ensayos de purificación del carbonato y del hidróxido de litio, las muestras con y sin tratamiento fueron comparadas con los estándares de grado batería, suministrados Rockwood y FMC Lithium Division.

### Purificación del carbonato de litio

Inicialmente se realizó una evaluación de la composición química del carbonato de litio nacional, para identificar posibles elementos contaminantes. En la Tabla 1 se detalla el análisis químico del producto nacional de grado técnico, suministrado por el fabricante.

Tabla 1. Composición química del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  grado técnico (\*residuo insoluble)

$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Cl <sup>-</sup>	$\text{SO}_4^{2-}$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	R.I.*	Mg	$\text{H}_2\text{O}$
%	Ppm	%	%	%	Ppm	ppm	ppm	Ppm	%
98,84	10	0,38	0,03	0,15	10	8	10	38	0,03

En la Tabla 1, se observa que el ion sulfato es uno de los principales elementos contaminantes, con una concentración de 0,38%. Esto se debe a que el dicho ion puede asociarse a al ion sodio o litio de acuerdo con la reacción de formación de la Ecuación (1), que es uno de los pasos para la obtención del carbonato en el proceso industrial.



En la Figura 1, se presentan las solubilidades en agua de los reactivos y productos de la Ecuación 1, propiedad esencial en la purificación de los compuestos de litio (Lide, 2015). En donde, el sulfato de litio, el carbonato de sodio y el sulfato de sodio son productos de alta solubilidad en agua caliente; en tanto que el carbonato de litio tiene una solubilidad mínima (inversa con el aumento de la temperatura) a 90°C.

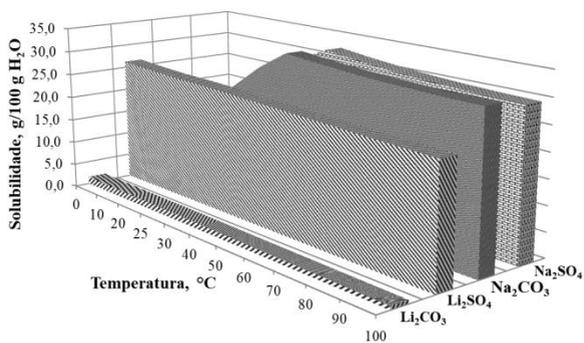


Figura 1. Curvas de solubilidad de los reactivos y productos de la ecuación (1).

Debido a las diferencias en la solubilidad de carbonato de litio (poco soluble) y los restantes reactivos y productos de la Ecuación (1), una vía propuesta para la purificación de este compuesto, a través de una serie de extracciones en contra corriente de  $\text{SO}_4^{-2}$ , con agua caliente para relaciones sólido/líquido ( $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) de 1:1 y 1:2, respectivamente. El circuito de extracción propuesto está presentado en la Figura 2 (Rosales y Braga, 2014).

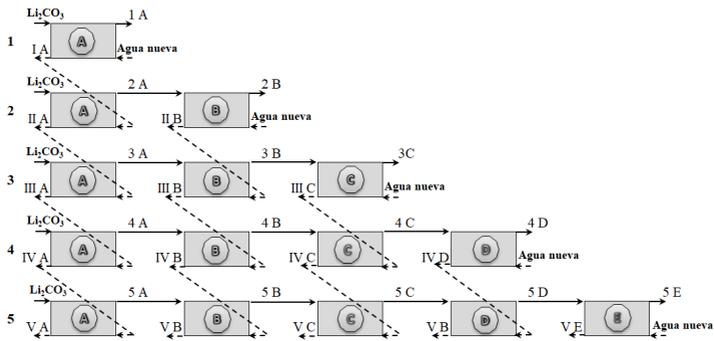


Figura 2. Diagrama del proceso de purificación del carbonato de litio.

Cada ensayo se realizó con 5 etapas de extracción de  $\text{SO}_4^{-2}$ . Los productos finales, están identificados con números arábigos, y los filtrados obtenidos con números romanos.

## Purificación del hidróxido de litio

De manera análoga a la metodología propuesta para la purificación del carbonato de litio, también se realizó una evaluación de la composición química del LiOH de producción nacional, para identificar posibles elementos contaminantes. El análisis químico del producto de grado técnico suministrado por el fabricante se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del hidróxido de litio (\*residuo insoluble)

LiOH %	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> %	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> %	CaO %	NaOH %	K <sub>2</sub> O %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ppm	R.I.* Ppm	Cl <sup>-</sup> Ppm
54,77	0,60	0,01	0,04	0,02	0,03	3	10	10

Como se observa en la Tabla 2, el ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> es el principal contaminante del LiOH, con una concentración de 0,60%. En este caso, el ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> puede estar asociado al ion litio o calcio, de acuerdo con la reacción de formación del hidróxido de litio mostrada en la Ecuación (2).



En la Figura 3, se presentan las solubilidades en agua de los reactivos y productos de la Ecuación (1), donde se puede observar que tanto carbonato de litio como hidróxido de calcio y carbonato de calcio son productos con baja solubilidad en agua caliente y de manera opuesta, el LiOH tiene alta solubilidad a temperaturas por encima de 90°C (Lide, 2005).

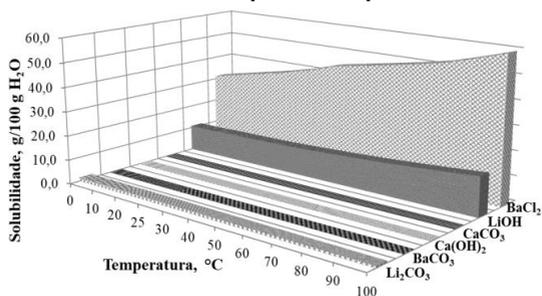
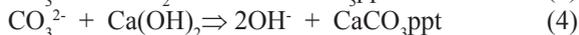


Figura 3. Curvas de solubilidad de los reactivos y productos de la Ecuación (2).

Para la eliminación de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ , principal impureza del hidróxido de litio, se propuso la precipitación del carbonato contaminante por medio de reacción con cloruro de bario hidróxido de calcio, ya que los carbonatos resultantes ( $\text{BaCO}_3$  o  $\text{CaCO}_3$ ) son insolubles, Ecuaciones (3) y (4).



Para la remoción de los  $\text{CO}_3^{2-}$  se añadió una masa estequiométrica de  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (solución concentrada) y  $\text{Ca(OH)}_2$  (suspensión) en una solución de  $\text{LiOH}$ , para la formación y la precipitación de los  $\text{CO}_3^{2-}$  (Ecs. 3 y 4), que serán eliminados por filtración (Figura 4).

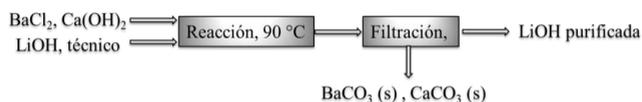


Figura 4. Diagrama simplificado del proceso de purificación del hidróxido de litio.

Estos ensayos se realizaron mediante un calentamiento constante para aumentar la concentración del  $\text{LiOH}$ , por consiguiente disminuir la solubilidad de los  $\text{CO}_3^{2-}$ . En similares lapsos de tiempo se tomaron alícuotas del material obtenido, luego, estas fueron filtradas y analizadas para medir el contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Cabe destacar que, nunca se alcanzó la saturación de la solución de  $\text{LiOH}$  para evitar pérdidas de litio.

El filtrado final conteniendo hidróxido de litio concentrado, con un contenido cercano al límite de saturación. Después, éste fue enfriado y cristalizado en forma de  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Los cristales de hidróxido fueron filtrados, secados y analizados en términos de pureza (% $\text{LiOH}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Purificación del carbonato de litio

Se realizaron dos secuencias de ensayos de purificación de los productos de litio, con diferentes relaciones sólido:líquido, carbonato de litio:agua, 1:1 y 1:2, respectivamente.

Tabla 3. Proceso de purificación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ grado técnico	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ Purificado					FMC grado batería	Rockwood grado batería
		Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5		
<b>Relación sólido:líquido (1:1)</b>								
% $\text{Li}_2\text{CO}_3$	98,84	96,98	98,68	98,4	99,02	99,32	99,5 (mín.)	99,8 (mín.)
<b>Relación sólido:líquido (1:2)</b>								
% $\text{Li}_2\text{CO}_3$	98,84	99,74	99,76	99,76	99,76	99,77	99,5 (mín.)	99,8 (mín.)

En la Tabla 3, se muestra que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  purificado con la relación sólido:líquido 1:1, alcanzó un valor máximo de pureza del 99,32%, después de 5 etapas de lavado. Este valor de pureza es superior al del producto de fabricación nacional, pero inferior al valor de los estándares internacionales. En el ensayo con relación sólido:líquido 1:2, se alcanzó un valor de pureza del 99,74%, con apenas una etapa de lavado; este resultado es superior al valor mínimo internacional del 99,5%, para un producto equivalente grado de batería.

### Purificación del hidróxido de litio

En la Figura 4A se presenta la curva de extracción de  $\text{CO}_3^{2-}$  en función de la concentración de  $\text{LiOH}$ , después del tratamiento con  $\text{BaCl}_2$ . Para una concentración de 40 g/L de  $\text{LiOH}$ , el contenido residual de  $\text{CO}_3^{2-}$  fue del 0,18%.

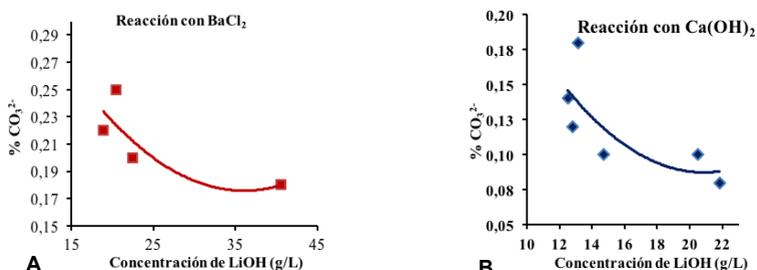


Figura 4. Curvas de extracción de carbonato presentes en el hidróxido de litio

En la Figura 4B se muestra la curva de extracción de  $\text{CO}_3^{2-}$  en función de la concentración de  $\text{LiOH}$ , después del tratamiento con  $\text{Ca(OH)}_2$ . Para una concentración de 22 g/L de  $\text{LiOH}$ , el contenido residual de  $\text{CO}_3^{2-}$  fue del 0,08%. De esta manera se concluye que, la

mayor eficiencia de eliminación de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  en el tratamiento con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

La solución final conteniendo  $\text{LiOH}$ , luego del tratamiento con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se concentró por evaporación a valores próximos a la saturación. Después, dicha solución fue enfriada y recristalizada bajo la forma de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Finalmente, el sólido obtenido presentó una pureza del 55,15%, mayor a la pureza del producto de origen nacional, pero inferior a los requisitos mínimos para un producto grado batería, 56,5%, Tabla 4.

Tabla 4. Purificación de hidróxido de litio después de tratamiento con hidróxido de calcio.

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	grado técnico	purificado con calcio	FMC, grado batería	Rockwood, grado batería
Pureza	54,77%	55,15%	56,50%	56,50%

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales se pudo comprobar la factibilidad de la purificación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de fabricación nacional, grado técnico y pureza 98,5%, transformándolo en un producto de grado batería. La mayor pureza  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  obtenida fue del 99,74 %, usando una etapa de extracción de  $\text{SO}_3^{2-}$ , principal contaminante, con una relación sólido: líquido de 1:2.

En el caso del  $\text{LiOH}$ , el producto purificado con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presentó una pureza del 55,15%, mayor que la pureza del producto de origen nacional, pero aún inferior a los requisitos mínimos utilizado para la fabricación baterías, el cual es con 56,5% de pureza.

## REFERENCIAS

- P. F. A. Braga y S. C. A. França. Série Estudos e Documentos 81 – Lítio: Um Mineral Estratégico. CETEM/MCTI 2013. Disponible em: <http://www.cetem.gov.br/series/>
- D. R. LIDE (Editor in chief). Handbook of chemistry and physics, 85th.ed, 2004 – 2005, CRC Press. Chapter 4, p. 49-86. Chapter 8, p. 123-128.
- T G. Goonan. Lithium Use in Batteries Available at:  
< [http://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371\\_508.pdf](http://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371_508.pdf) > Accessed on: 30 mar. 2016.
1. D. W. Jeppson, J. L. Ballif, W. W. Yuan y B. E. Chou. Lithium literature review: Lithium's properties and interactions. Han-

ford Engineering Development Lab., 1978.

L. Moreno. Lithium Industry – A strategic energy metal. Significant increase in demand ahead. Euro Pacific Canada. [www.theglobeandmail.com/globe-investor/investment-ideas/research\\_reports/article13854019.ece/BINARY/Euro\\_Pacific\\_Canada\\_Lithium\\_Report\\_Aug2013x.pdf](http://www.theglobeandmail.com/globe-investor/investment-ideas/research_reports/article13854019.ece/BINARY/Euro_Pacific_Canada_Lithium_Report_Aug2013x.pdf)

G. D. Rosales y P. F. A. Braga. Estudio de la extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno por los métodos ácido y alcalino. Relatório Final de Estágio Elaborado para o CETEM - DRE0001-00-14. Coordenação de Processos Mineraiis – COPM, CETEM, Rio de Janeiro, 2014.

J. Stafford. Lithium war heats up after launch of Tesla Model 3. Oilprice.com. Disponível em: <http://www.mineweb.com/news/energy/lithium-war-heats-up-after-launch-of-tesla-model-3/>.

M. F. N. C. Rosolem. Bateria de Lítio-íon-Estado da Arte. II Seminário sobre Lítio-Brasil, CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2016.

S. C. A. França y P. F. A. Braga. Aplicações dos compostos de lítio: mercados internacional, nacional e perspectivas. II Seminário sobre Lítio-Brasil, CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2016.

Estudio comparativo de la lixiviación de  $\text{LiCoO}_2$  usando HCl con y sin agente reductor

Comparative study of leaching  $\text{LiCoO}_2$  using HCl with and without reducing agent

Sebastián Drajlín\*  
Daniela S. Suarez  
M. Alejandra Barufaldi  
Eliana G. Pinna  
Mario H. Rodriguez

---

Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat)-FCEN-UNCuyo-CONICET, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina

\*Correo electrónico: dsdrajlin@gmail.com



## RESUMEN

La disolución del óxido mixto de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), proveniente de las baterías ion litio agotadas (LIBs), con ácidos orgánicos e inorgánicos ha sido ampliamente estudiada. Entre dichos ácidos, el que mostró mejores resultados fue el HCl, usado en concentraciones mayores a 4M, produciendo disoluciones del óxido del 92%; sin embargo, una desventaja del HCl es su elevado costo frente a otros ácidos. Teniendo en cuenta lo antes mencionado y que la lixiviación del  $\text{LiCoO}_2$  con la mezcla HCl- $\text{H}_2\text{O}_2$  no ha sido investigada, en este trabajo nos propusimos estudiar comparativamente el efecto sobre las variables operativas, temperatura, tiempo de reacción, concentración de agente lixivante (HCl) y reductor ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sobre la velocidad de disolución del  $\text{LiCoO}_2$  para los sistemas HCl y HCl- $\text{H}_2\text{O}_2$ , con la finalidad de determinar los parámetros óptimos que permitan la máxima disolución en mínimo tiempo a bajas temperatura y concentración de agentes químicos. Ello permitirá tener un proceso alternativo a los existentes con ventajas económicas y ambientales.

Los resultados obtenidos muestran que un aumento en la temperatura, el tiempo de reacción, y la concentración de lixivante y/o reductor incrementan la disolución del  $\text{LiCoO}_2$  en ambos sistemas estudiados. La máxima disolución del  $\text{LiCoO}_2$ , del 91%, se obtuvo trabajando a 75°C; durante 60 minutos y con una concentración de HCl 15% v/v. Además, se obtuvieron lixivaciones del 93% trabajando a 75°C por 30 minutos para un medio lixivante compuesto por HCl- $\text{H}_2\text{O}_2$  1% y 5% v/v, respectivamente. El último resultado permite disminuir el consumo de HCl y, con ello, el costo del proceso, en vista a una futura aplicación industrial.

**Palabras Clave:**  $\text{LiCoO}_2$ , HCl, lixiviación, LIBs, agente reductor

## ABSTRACT

The dissolution of lithium and cobalt mixed oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ), from spent lithium ion batteries (LIBs), has been widely studied with both organic and inorganic acids. Among these acids, HCl is the one that showed the best results, when used at concentrations higher than 4M, producing oxide dissolutions of 92%. However, a disadvantage of HCl is its higher cost in comparison to other acids. Taking this into

account, and the fact that the leaching of  $\text{LiCoO}_2$  with the  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  mixture has not been researched, this work aims to perform a comparative study of the effect of different operational variables, such as temperature, reaction time, leaching agent concentration ( $\text{HCl}$ ) and reducing agent concentration ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), on the dissolution speed of  $\text{LiCoO}_2$  for the systems  $\text{HCl}$  and  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ , in order to determine the optimal parameters to achieve a maximum dissolution in a minimum time at low temperatures and reagents concentrations. This will allow us to have an alternative process to the existing ones with economic and ecological advantages.

The obtained results show that an increase in temperature, reaction time, and concentration of the leaching agent and/or the reducing agent increase  $\text{LiCoO}_2$  dissolution in both studied systems. The highest dissolution for  $\text{LiCoO}_2$ , 91%, was obtained when working at  $75^\circ\text{C}$ ; for 60 minutes with an  $\text{HCl}$  concentration of 15% v/v. Furthermore, leachings of 93% were obtained working at  $75^\circ\text{C}$  for 30 minutes in a leaching medium formed by 1%-5% v/v of the  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ , respectively. The latter result shows the feasibility of reducing  $\text{HCl}$  consumption to half, thus the cost of the process, looking for future industrial applications.

**Keywords:**  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{HCl}$ , leaching, LIBs, reducing agent

## INTRODUCCIÓN

Las apuestas del futuro en las industrias electrónicas son el desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles de alto alcance y gran cantidad de aplicaciones y, en la automotriz, son los vehículos híbridos, que funcionan con carburantes tradicionales y con electricidad, y los eléctricos. Para esto resulta imprescindible contar con baterías de escaso peso y volumen y con alta capacidad de carga. El elemento que cumple los requisitos que necesitan dichas baterías es el litio, el más liviano y con mayor potencial electroquímico de todos los metales. Estas propiedades hacen que las baterías de ion litio sean las que actualmente se utilizan para la fabricación de dispositivos de reserva de carga. Esta situación conlleva a la generación de residuos cuando estos dispositivos de reserva de carga son agotados [1,2].

Greenpeace ha informado que, en el año 2011, entraron en desuso 10 millones de teléfonos celulares, solamente en la Argentina. Las ba-

terías de este tipo de dispositivos constituyen una fuente potencial de contaminación, por lo cual el estudio de procesos para el reciclado de sus componentes es de mucha importancia [3].

Actualmente, hay diversas investigaciones en las que se plantean propuestas para el reciclado de las baterías ion-Li agotadas (LIBs). Dichos estudios se pueden clasificar en procesos físicos o de pre-tratamiento y procesos químicos o de tratamiento propiamente dicho. Los primeros, están destinados a la apertura y desmantelado de las LIBs y a la separación de los componentes, tanto del cátodo óxido mixto de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) soportado sobre una lámina de aluminio, como del ánodo (grafito sobre una lámina de cobre), ya sea mediante raspado mecánico, por disolución del adhesivo (PVDF) que los une con N-metil-2-pirrolidona (NMP), mediante pirólisis al vacío, calcinación o directamente por la disolución de las láminas de aluminio y/o cobre por acción de ácidos o álcalis. Los procesos químicos, entre los que se encuentran la lixiviación ácida ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), alcalina ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{NaOH}$ ), reductora (agentes lixiviantes y reductor) y la biolixiviación, son utilizados para producir la disolución de uno o varios de los componentes de dichos electrodos [5-15]. Entre ellos, el lixivante con mejores resultados fue el  $\text{HCl}$  con disoluciones del  $\text{LiCoO}_2$  del 92% usando concentraciones de éste ácido mayor al 4 M, pero una desventaja del  $\text{HCl}$  es su elevado costo frente a otros ácidos. Teniendo en cuenta lo antes mencionado y que la lixiviación del  $\text{LiCoO}_2$  con la mezcla  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  no ha sido investigada, en este trabajo nos propusimos estudiar comparativamente el efecto sobre las variables operativas sobre la velocidad de disolución del  $\text{LiCoO}_2$  para los sistemas  $\text{HCl}$  y  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ , con la finalidad de determinar los parámetros óptimos que permitan la máxima disolución en mínimo tiempo a bajas temperatura y concentración de agentes químicos.

## 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 clorhídrico 37% p/p y peróxido de hidrógeno 30% v/v, ambos marca Biopack y de calidad analítica.

## Técnicas de caracterización

La caracterización de los sólidos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), en un equipo Rigaku, Modelo D-MAX III-C, 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 (SEM) en un microscopio LEO 1450 VP.

## 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 fueron descargadas con una solución de NaCl durante 48 horas y posteriormente dismanteladas. Sus componentes fueron separados y se seleccionaron los cátodos, a partir de los cuales fue obtenido el  $\text{LiCoO}_2$ , mediante raspado mecánico, el cual fue calcinado durante 1 hora a  $300^\circ\text{C}$  para la eliminación de los solventes presentes.

En el difractograma de la Figura 1a, se puede observar que el cátodo está compuesto por óxido de litio y cobalto (JCPDS 01-075-0532). En la micrografía de la Figura 1b se observa que las partículas del  $\text{LiCoO}_2$  tienen formas irregulares con bordes redondeados.

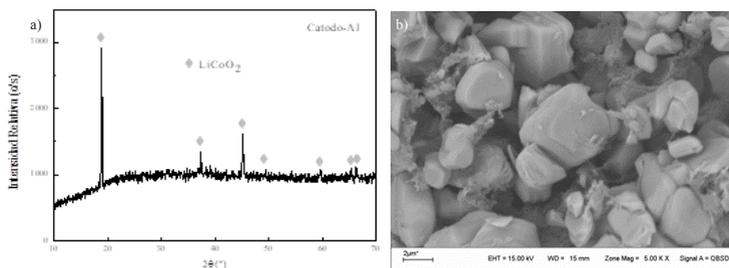


Figura 1. Difractograma a) y micrografía SEM b) de la muestra.

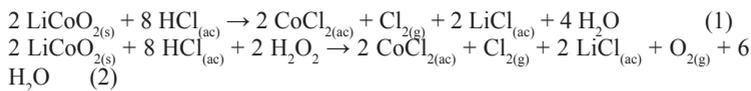
## Procedimiento Experimental

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 de control de temperatura.

Las variables operativas estudiadas fueron: temperatura, tiempo de reacción y concentración de agente lixivante y reductor.

Las reacciones propuestas para las disoluciones del  $\text{LiCoO}_2$  con

HCl o HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son:



El curso de la reacción de disolución fue seguido mediante la siguiente expresión:

$$X = (m^o - m_r)/m^o \quad (3)$$

donde: X, es la conversión; m<sup>o</sup>, la masa inicial de LiCoO<sub>2</sub> y m<sub>r</sub>, la masa de LiCoO<sub>2</sub> sin reaccionar al finalizar la reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto de la temperatura

En la Tabla 1 se presenta el efecto de la temperatura sobre la disolución de la muestra, usando a) HCl al 15% v/v y b) la mezcla HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 y 5% v/v de agente lixivante y reductor, respectivamente. Para todos los ensayos el tiempo de reacción fue de 60 minutos, la velocidad de agitación de 330 rpm y una relación sólido-líquido del 0,5% p/v.

Tabla 1. Efecto de la temperatura.

Agente lixivante	Temperatura (°C)	Disolución (X%)
HCl	25	37,0
	50	89,0
	75	91,0
HCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25	89,6
	50	92,9
	75	93,1

En la Tabla 1, se observa que el incremento de la temperatura conduce a un aumento en la disolución del LiCoO<sub>2</sub>, lo cual concuerda con el comportamiento esperado para una reacción de disolución sólido-líquido, en las cuales este aumento incrementa la reactividad del sólido y la solubilidad de los productos formados. Este efecto fue más marcado cuando la muestra fue lixiviada con HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por ello, la temperatura de 75°C fue seleccionada como óptima para el resto de los ensayos.

### Efecto del tiempo de reacción

En la Tabla 2 se muestran los resultados del estudio del efecto del tiempo de reacción sobre la disolución de 1 g de  $\text{LiCoO}_2$  en 200 mL de solución a  $75^\circ\text{C}$ , 330 rpm y concentraciones fijas de a) HCl al 15% v/v y b)  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  2 y 5% v/v de agentes lixivante y reductor, respectivamente.

Tabla 2. Efecto del tiempo de reacción.

Agente lixivante	Tiempo de reacción (min)	Disolución (X%)
HCl	30	81,0
	60	90,0
	120	91,0
HCl- $\text{H}_2\text{O}_2$	30	93,3
	60	93,1
	120	93,8

Los resultados muestran que el aumento en el tiempo de reacción condujo a un incremento en la disolución del  $\text{LiCoO}_2$ , tanto cuando se usó HCl como cuando se usó la mezcla  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ . Para ambos sistemas se obtuvieron disoluciones importantes a 60 y 30 min, respectivamente. De este modo, estos valores fueron elegidos como óptimos para continuar con el estudio de la siguiente variable operativa.

### Efecto de la concentración del agente lixivante

En la Tabla 3 pueden verse, comparativamente, los valores de disolución obtenidos variando la concentración de agente lixivante (HCl). En todos los ensayos se mantuvieron constantes la temperatura,  $75^\circ\text{C}$ , la relación sólido-líquido 0,5% p/v, la velocidad de agitación, 330 rpm y el tiempo de reacción, 60 min.

Tabla 3. Efecto de la concentración del agente lixivante.

Agente lixivante	Concentración HCl (%v/v)	Disolución (X%)
HCl	1	54,0
	2	65,0
	5	81,0
	10	90,0
	15	91,0

Puede observarse que al aumentar la concentración del agente lixivante también aumentó la velocidad de la disolución de la muestra hasta una concentración de HCl del 10% v/v. Por encima de este valor de concentración la velocidad de disolución del  $\text{LiCoO}_2$  se mantiene constante.

### Efecto de la concentración del agente reductor

Los resultados del estudio del efecto de la concentración de agente reductor sobre la velocidad de disolución del  $\text{LiCoO}_2$  se presentan en la Tabla 4. Se trabajó a  $75^\circ\text{C}$ , concentración de HCl al 1 ó 2% v/v y de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 2 y 8% v/v, por 30 min, 330 rpm y una relación sólido-líquido del 0,5% p/v.

Tabla 4. Efecto de la concentración del agente reductor.

Agente lixivante	Concentración $\text{H}_2\text{O}_2$ (% v/v)	Disolución (X%)
1% v/v	2	89,6
	5	93,0
	8	93,8
2% v/v	2	92,2
	5	93,1
	8	95,6

Los resultados muestran que el aumento en la concentración del agente reductor conduce a un leve incremento en la disolución de la muestra. Este efecto es más marcado cuando se trabajó con concentraciones del agente lixivante del 2% v/v.

### CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales del proceso de lixiviación ácida de  $\text{LiCoO}_2$  en un recipiente cerrado podemos concluir que:

- El aumento de la temperatura, del tiempo de reacción y de la concentración de los agentes reductor y lixivante favorecen la reacción de disolución del  $\text{LiCoO}_2$ .
- El valor óptimo de disolución de la muestra, 93%, se obtuvo trabajando a  $75^\circ\text{C}$ , 1% v/v de HCl y 5% v/v de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 min, 330 rpm y relación sólido-líquido del 0,5% p/v.
- El uso de un agente reductor tiene un doble efecto, por un lado disminuye el tiempo de reacción y por el otro reduce significa-

tivamente el consumo del agente lixiviante, para obtener valores de disolución similares a los reportados en la bibliografía. Ello permite proponer un proceso alternativo a los existentes con ventajas económicas y ambientales.

## REFERENCIAS

1. A. Pesaran, A. Vlahinos, S. Burch. Thermal performance of EV and HEV battery modules and packs, In: Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Electric Vehicle Symposium, Orlando. 1997.
2. M. Broussely, G. Archdale. Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5-10 years. Journal of Power Sources. Vol. 136, 386-394. 2004.  
<https://www.greenpeace.org> (acceso mayo del 2018).
3. S. G. Zhu, W. Z. He, G. M. Li, X. Zhou, X. J. Zhang, J. W. Huang. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 22, 2274-2281. 2012.
4. J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S. M. Shin. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. Hydrometallurgy. Vol. 100, 168-171. 2010.
5. Shin S. M. Kim N. H. Sohna J. S. Yanga D. H. Kim Y. H. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy. Vol. 79, 172-181. 2005.
6. J. Wang, M. Chen, H.Chen, T. Luo, Z. Xu. Leaching study of spent Li-ion batteries. Procedia Environmental Science Journal. Vol. 16, 443-450. 2012.
7. 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 Management Journal. Vol. 33, 1890-1897. 2013.
8. J. Nan, D. Han, M. Yang, X. Cui Hou. Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries. Hydrometallurgy. Vol. 84, 75-80. 2006.
9. C. K. Lee, K. Rhee. Preparation of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries. Journal Power Sources. Vol. 109, 17-21. 2002.

10. R. C. Wang, Y. C. Lin, S. H. Wu. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*. Vol. 99, 194-201. 2009.
11. Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, D. Orac. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent li-ion batteries: theoretical and experimental approach. *Hydrometallurgy*. Vol. 163, 9-17. 2016.
12. E. G. Pinna, M. C. Ruiz, M.W. Ojeda, M. H. Rodriguez. Cathodes of spent Li-ion batteries: dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. *Hydrometallurgy*. Vol. 167, 66-71. 2017.
13. B. Xin, D. Zhang, X. Zhang, Y. Xia, F. Wu, S. Chen, L. Li. Bioleaching mechanism of co and li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*. Vol. 100, 6163-6169. 2009.
14. D. Mishra, D. Kim, D. Ralph, J. Ahn, Y. Rhee. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using acidithiobacillus ferrooxidans. *Waste Management Journal*. Vol. 28, 333-338. 2008.

# Síntesis de LiF por fluoración de $\beta$ -espodumeno con NaF

## LiF synthesis by $\beta$ -spodumene fluorination with NaF

Resentera A.<sup>1</sup>  
Rosales G. D.<sup>1/2</sup>  
Wuilloud R.<sup>2</sup>  
González J.<sup>3</sup>  
Esquivel M.<sup>4</sup>  
Rodríguez M. H<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), FCEN UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), FCEN UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL, Chacabuco y Pedernera, San Luis, Argentina.

<sup>4</sup>Centro Atómico Bariloche (CNEA), Avenida Bustillo km 9.5, C.P 8400, Bariloche, Argentina.

Contacto: r\_alex\_07@hotmail.com



## RESUMEN

**E**l aumento continuo en la producción y demanda de litio a nivel mundial reflejan su gran importancia económica. Este metal, debido a sus amplias aplicaciones en tecnologías de última generación, se ha ubicado entre los elementos estratégicos para el almacenamiento y distribución de energía. Por ello, resulta necesario desarrollar nuevos procesos que permitan su extracción desde diversas fuentes y minimicen el impacto ambiental.

Este trabajo presenta el desarrollo de un nuevo proceso para la producción de LiF, a partir de  $\beta$ -espodumeno mediante intercambio iónico por calcinación con NaF. Las variables operativas estudiadas fueron: temperatura de calcinación, tiempo de reacción y relación molar  $\beta$ -espodumeno:NaF. Los reactivos y productos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrofotometría de absorción atómica (EAA). El comportamiento térmico de la mezcla ( $\beta$ -espodumeno/NaF) se estudió mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial simultáneo (TG-DTA).

Los resultados obtenidos muestran que las condiciones óptimas de conversión, del 90%, fueron: 700°C, 60 min de calcinación y relación molar  $\beta$ -espodumeno:NaF de 1:2, respectivamente. Además, en este proceso se obtienen los subproductos  $\text{NaAlSiO}_4$  y  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  con aplicación industrial.

**Palabras Clave:** espodumeno, litio, LiF, fluoración, procesamiento de minerales.

## ABSTRACT

The sustained increase in the production and demand of lithium at global scale reflect its great economic importance. This metal, due to its wide applications in cutting-edge technologies, has been placed among the strategic elements for the storage and transmission of energy. Therefore, it is essential to develop new processes that allow extraction from different sources and minimize the environmental impact.

This work presents the development of a new process for the production of LiF, from spodumene by ion exchange by roasting with

NaF. The studied variables were: calcination temperature, reaction time and molar ratio  $\beta$ -spodumene:NaF. The reagents and products were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic absorption spectrophotometry (AAS). The thermal behavior of the mixture ( $\beta$ -spodumene/NaF) was studied by thermogravimetry and simultaneous differential thermal analysis (TG-DTA).

The results showed that the optimal conversion conditions, 90%, were 700°C, 60 minutes of calcination and molar ratio  $\beta$ -spodumene:NaF of 1:2. Furthermore, in this process  $\text{NaAlSiO}_4$  and  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  are obtained as subproducts with industrial application.

**Keywords:** spodumene, lithium, LiF, fluorination, mineral processing.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el litio es considerado a nivel mundial como un metal estratégico. Entre sus principales aplicaciones se encuentran: la fabricación de vidrios, cerámicas, fármacos para tratamientos psiquiátricos, grasas lubricantes, en la producción de polímeros y como componente de polvos fundentes y aleaciones especiales. Además, es el elemento principal para la producción de dispositivos de almacenamiento de energía [1-3].

El espodumeno, es el mineral de litio más abundante en la naturaleza con un contenido teórico de  $\text{Li}_2\text{O}$  del 8,03% (p/p), acompañado de cuarzo, feldespato y mica como ganga [1,3]. En la República Argentina, las principales reservas de este mineral se encuentran en las provincias de Salta, San Luis, Catamarca y Córdoba [1,5,6].

Los procesos de extracción de litio más utilizados incluyen la calcinación de este mineral a 1.050°C para transformarlo a su fase  $\beta$  (decrepitación), seguida por una etapa de digestión ácida o alcalina, empleando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado o  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente [1,3]. Otras vías recientemente estudiadas son las de cloración de  $\beta$ -espodumeno con  $\text{Cl}_{2(g)}$  o  $\text{CaCl}_{2(s)}$  a temperaturas superiores a los 900°C y las de fluoración por lixiviación con HF a 75°C [3-6]. En general, todos los procesos extractivos poseen un gran número de etapas de separación para obtener los compuestos deseados, lo que conlleva un importante gasto energético y un alto impacto ambiental.

Entre las sales de litio de mayor importancia se encuentra el LiF, utilizado como material óptico en dosímetros termoluminiscentes, láseres especiales, ventanas ópticas en equipos de análisis ultravioleta e infrarrojo y como componente de electrodos de alta capacidad para baterías ion litio [7].

Este trabajo plantea el desarrollo de una nueva vía pirometalúrgica para la producción de LiF a partir de  $\beta$ -espodumeno mediante fluoración por vía seca con NaF.

## EXPERIMENTAL

### Materiales

El mineral empleado fue espodumeno, proveniente de la mina “Las Cuevas” situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina, con un contenido de 6,49% de  $\text{Li}_2\text{O}$ . La fase  $\alpha$  se calcinó a  $1.050^\circ\text{C}$  durante una hora para obtener la fase  $\beta$  del mineral. Las mezclas ( $\beta$ -espodumeno/NaF) se realizaron utilizando NaF marca Alkeminit de pureza 99,1% (p/p).

Los reactivos y residuos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X en un equipo Rigaku D-Max-IIIC, Cu-K $\alpha$  a 35 kV y 30 mA, mientras que el análisis del Li y Na en los lixiviados fue realizado por fotometría de llama en un fotómetro de llama Crudo Camaño, Ionometer Alfanumérico. Además, se realizó el análisis morfológico de los sólidos con un microscopio LEO 1450VP equipado con un espectrómetro de rayos X dispersivo en energía, EDAX, Genesis 2000. El comportamiento térmico de la mezcla se estudió mediante TG/DTA simultaneo, utilizando un equipo Shimadzu DTG-60 analyzer.

### Equipo experimental y procedimiento

Para los ensayos experimentales se mezclaron en un mortero manual 5 g de  $\beta$ -espodumeno con diferentes cantidades de NaF durante 5 minutos. Luego, cada mezcla fue colocada en un crisol de platino y calcinada en una mufla con control de temperatura. A continuación, el calcinado fue pulverizado en un mortero manual durante 5 minutos y después, lixiviado una hora con 72 mL agua destilada a  $25^\circ\text{C}$  en un reactor de PVC con agitación continua: Finalmente la mezcla fue filtrada para la determinación de Na, en el líquido.

La reacción de extracción fue cuantificada mediante el cálculo de la cantidad de NaF que reacciona con el mineral a partir de siguiente

ecuación:

$$NaF_{(C)} - NaF_{(L)} = NaF_{(R)} \quad (1)$$

Donde:  $NaF_{(C)}$  es la cantidad de NaF en el calcinado,  $NaF_{(L)}$  es la cantidad de NaF en el lixiviado (determinado por fotometría de llama) y  $NaF_{(R)}$  es cantidad de NaF que reaccionó con el mineral.

Empleando  $NaF_{(R)}$ , según la Ecuación (3), es posible calcular la cantidad de Li extraído del mineral ( $Li_E$ ) por estequiometría. De esta forma, conociendo la cantidad de litio que contiene el mineral en la mezcla ( $Li_m$ ) y  $Li_E$ , puede calcularse la conversión del mineral según la Ecuación 2.

$$X\% = \frac{Li_E}{Li_m} \cdot 100\% \quad (2)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estudio termodinámico

El estudio termodinámico del sistema  $\beta$ -espodumeno/NaF se realizó con el programa HSC Chemistry 5.11. Los resultados del efecto de la temperatura y el agregado de NaF se muestran en las Figuras 1 a) y b), respectivamente.

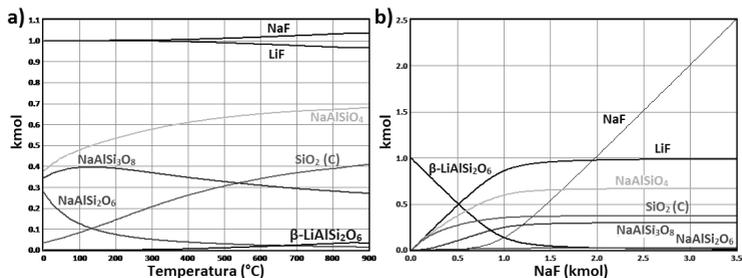
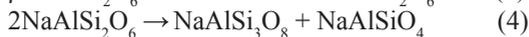


Figura 1. Composiciones en el equilibrio de la mezcla  $\beta$ -espodumeno:NaF. a) Variación de la temperatura para relación molar 1:2, respectivamente. b) Variación de la cantidad de NaF en la mezcla para 1 kmol de  $\beta$ -espodumeno a 700°C.

A partir de la Figura 1 puede inferirse que la reacción está favorecida termodinámicamente en todo el rango de temperaturas propuesto (25-900°C) con condiciones de máxima extracción en el rango de 600

a 800°C, con un exceso de NaF respecto del valor estequiométrico (1:1). La reacción evoluciona con el aumento de la temperatura a partir de un intercambio iónico entre el Li<sup>+</sup> del espodumeno y el Na<sup>+</sup> del NaF para generar NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, este último compuesto se descompone produciendo NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> y NaAlSiO<sub>4</sub>. Se proponen las siguientes reacciones para el sistema:



### Efecto de la temperatura

En la Figura 2 se presentan los resultados del análisis térmico, en la curva indicada como DTA el pico exotérmico observado a los 620°C, aproximadamente, correspondiente al comienzo de la reacción de intercambio iónico del mineral con NaF, como se propone en la Ecuación (3). Además, se observan dos picos exotérmicos a aproximadamente 770 y 830°C, coincidentes con los puntos de fusión del LiF en la curva liquidus para el sistema LiF-NaF [7]. En tanto que la curva TGA, presenta una pequeña pérdida de masa de la muestra entre 400 y 900°C (5%), esto puede asociarse al error experimental de flotación de la muestra sobre el portamuestra debido a la temperatura y una pequeña evaporación del LiF debido a la formación del eutéctico.

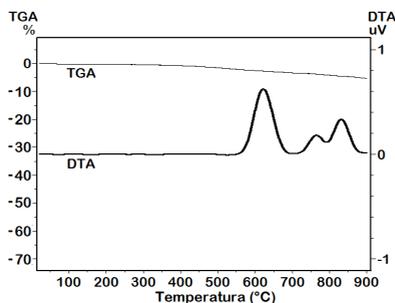


Figura 2. Curva DTA-TGA de la mezcla  $\beta$ -espodumeno:NaF en relación molar 1:1,5, respectivamente.

### Efecto de la relación molar $\beta$ -espodumeno:NaF

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos del efecto que

ejerce el agregado de NaF en la conversión del mineral. Las mezclas  $\beta$ -espodumeno:NaF de relaciones molares 1:1, 1:1,5, 1:2 y 1:2,5 fueron calcinadas a 700°C durante dos horas.

La curva muestra mayores conversiones con cantidades de NaF superiores a la relación estequiométrica propuesta en la Ecuación 1, coincidente con lo observado en el estudio termodinámico (Figura 1. b)), obteniendo extracciones del 90% con relaciones molares  $\beta$ -espodumeno:NaF, 1:2, respectivamente.

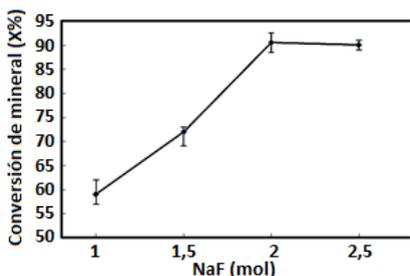


Figura 3. Efecto de relación molar  $\beta$ -espodumeno:NaF 1:X, 2 horas de calcinación a 700°C.

### Efecto del tiempo de calcinación

Las mezclas  $\beta$ -espodumeno:NaF de relación molar 1:2, respectivamente, fueron calcinadas a 700°C durante 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4, donde se observa que al aumentar el tiempo de calcinación se produce un incremento en la conversión del mineral, esto puede ser explicado teniendo en cuenta que al aumentar en el tiempo de contacto entre los sólidos se favorece la reacción de intercambio iónico entre el  $\text{Na}^+$  del NaF y el  $\text{Li}^+$  contenido en el mineral. Una vez alcanzados los 60 min se obtiene una conversión del 90%. Trabajando a mayores tiempos la conversión permanece prácticamente constante.

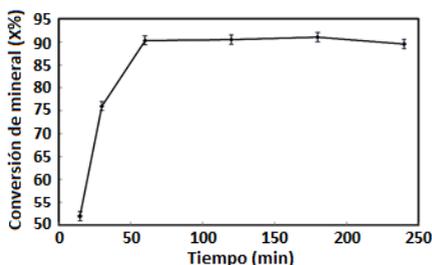


Figura 4. Efecto del tiempo de calcinación a 700°C en mezclas  $\beta$ -espodumeno:NaF de relación molar 1:2, respectivamente.

### Caracterización de productos

Con el fin de determinar los fenómenos que tienen lugar durante los tratamientos térmicos de las mezclas  $\beta$ -espodumeno:NaF, se caracterizaron los productos obtenidos mediante DRX, MEB y EPMA.

En la Figura 6 a) y b) se presentan los resultados comparativos del análisis por DRX de la mezcla sin calcinar y la mezcla  $\beta$ -espodumeno:NaF calcinada a 700°C, durante 120 min con relación molar 1:2, respectivamente. En la figura 6 b) puede observarse la desaparición total de la fase de  $\beta$ -espodumeno y la formación de LiF, albita y nefelina. Estos datos son coincidentes con las reacciones propuestas a partir del estudio termodinámico, Ecuaciones (3)-(5).

En las Figuras 6 c) se presenta la micrografía correspondiente al análisis de los productos de reacción de la mezcla anteriormente descrita. Pueden observarse estructuras cúbicas, que podrían ser coincidentes con el NaF o LiF, sobre una estructura de forma irregular no laminar. Además, en esta micrografía se señalan los puntos sobre los que se realizó el análisis EPMA, cuyos resultados se exponen en la Tabla 1, donde la composición elemental indica que las partículas cúbicas poseen un alto contenido de flúor y una baja cantidad de sodio, lo que indicaría que estas partículas corresponden al LiF. Mientras que las partículas irregulares no laminares presentan altos contenidos de silicio, oxígeno, aluminio y sodio, correspondientes a los productos sólidos formados nefelina y albita. Estos datos coinciden con los observados mediante DRX.

Tabla 1. Análisis EPMA sobre las partículas señaladas en la Figura 6.c (% atómicos)

Partícula	O	Na	Al	Si	F	Fe
L1	-	8	-	-	92	-
L2	-	5,2	-	-	94,8	-
L3	-	2	-	-	98	-
A1	45,01	4,8	12,82	32,6	3,07	1,63
A2	46,05	8,86	5,3	34,32	5,56	-
A3	28,93	11,87	15,01	38,95	3,18	2,06

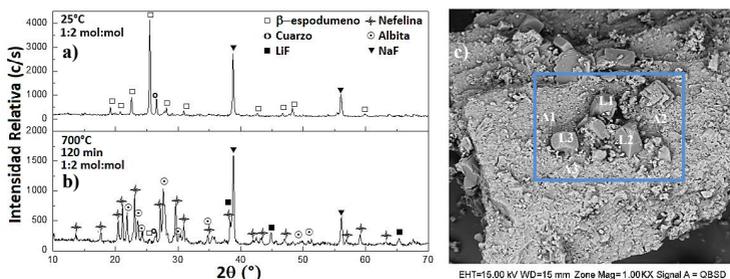


Figura 6. a) DRX de la mezcla  $\beta$ -espodumeno:NaF sin calcinar. b) DRX de la mezcla calcinada a 700°C durante 120 min. c) Micrografías de los productos de la reacción de fluoración (1000x).

## CONCLUSIONES

La extracción de litio a partir de  $\beta$ -espodumeno mediante fluoración por vía seca e intercambio iónico con NaF se ve favorecida con el aumento de la temperatura de reacción, el exceso de fluoruro de sodio (respecto del estequiométrico) y el aumento del tiempo de calcinación. Las condiciones óptimas de extracción se producen a los 700°C, usando una relación molar  $\beta$ -espodumeno:NaF 1:2, respectivamente, durante 60 min. Se obtienen como subproductos de la reacción de fluoración, albita y nefelina.

De esta manera, este proceso podría usarse como una forma alternativa para la síntesis de LiF a partir del mineral  $\beta$ -espodumeno.

## REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of extractive metallurgy", Vol. IV. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1997.

2. B.W. Jaskula. "Lithium [Advance Release] USGS". Minerals Yearbook. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf>>. 2013.
3. P. K. Choubey, K. M. Kim, R. R. Srivastava, J. Lee, J. Lee. "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering 89, 119–137. 2016.
4. L. I. Barbosa, J. A. González, M. Ruiz. "Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride". Thermochemica Acta 605, 63–67. 2015.
5. G. D. Rosales, M. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of  $\beta$ -spodumene leaching". Hydrometallurgy 139, 73–78. 2013.
6. G. D. Rosales, M. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF". Hydrometallurgy 147–148, 1–6. 2014.
7. C. Wall, A. Pohl, M. Knapp, H. Hahn, M. Fichtner. "Production of nanocrystalline lithium fluoride by planetary ball-milling". Powder Technology 264, 409–417. 2014.
8. J. L. Holm. "Phase Relation in the Systems NaF-LiF, NaF-KF and NaF-RbF". ActaChemica Scandinavica 19, 638-644. 1965.

Análisis comparativo de los procesos  
tradicionales para la obtención de kcl

Comparative analysis of the traditional  
processes for kcl obtainment

Abregú, B.<sup>1/2</sup>

Valdez, S.<sup>1/2</sup>

Mattenella L.<sup>1/2</sup>

Orce Schwarz A.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto para la Industria Química (INIQUI-CONICET), Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

Contacto: blanca.arg.abregu@gmail.com



## RESUMEN

**A**ctualmente en Argentina, el nivel de producción de fertilizantes potásicos no alcanza las necesidades del sector por lo que la demanda debe cubrirse, en parte, mediante productos importados. Las salmueras de la Puna, que en su mayoría son explotadas para producir  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , contienen KCl en concentraciones apreciables. En el proceso de obtención de sales de  $\text{Li}^+$  el KCl no tiene ningún valor agregado.

En el presente trabajo se realizó un análisis comparativo entre dos procesos para la obtención de KCl, mediante flotación por espuma y cristalización a partir de soluciones saturadas de KCl y NaCl. Los mismos emplean, respectivamente, mezclas sólidas y salmueras naturales. Se sabe que la presencia de  $\text{MgCl}_2$  afecta el equilibrio del sistema NaCl-KCl- $\text{H}_2\text{O}$  por lo que se estudió también la influencia del mismo en la cristalización. Para ello se trabajó con un sistema sintético conformado por NaCl-KCl- $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Los sólidos obtenidos mediante flotación tienen una pureza entre 85-90% mientras que por medio de la cristalización fraccionada la pureza de los sólidos es mayor al 95%. Cuando el sistema contiene  $\text{MgCl}_2$  se dificulta la cristalización del KCl, por lo que se recomienda eliminarlo antes de recuperar el KCl.

**Palabras Clave:** salmueras, cloruro de potasio, cristalización

## ABSTRACT

Currently in Argentina, the potassium fertilizers production does not covered the needs of the sector and therefore, the demand must be completed by imported products. Puna brines, most of which are exploited to produce  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , contain KCl in appreciable concentrations. In lithium salts production, KCl has not any added value.

In the present work it was performed, a comparative analysis between two processes to obtain KCl: froth flotation and crystallization from NaCl-KCl saturated solutions. For the experiences, it were used solid mixtures and natural brines. The presence of  $\text{MgCl}_2$  is known to affect the equilibrium of the NaCl-KCl- $\text{H}_2\text{O}$  system and consequently was studied the influence of  $\text{MgCl}_2$  on crystallization. For this purpose, it was used a synthetic solution of NaCl-KCl- $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

The solids obtained by flotation have a purity between 85-90% while by means of crystallization the purity of the solids is higher than 95%. Magnesium chloride difficult KCl crystallization; therefore, it is recommended to remove the magnesium salt before recovering KCl.

**Keywords:** brine, potassium chloride, crystallization

## INTRODUCCIÓN

En la última década la importancia mundial del litio se incrementó debido a la demanda creciente de baterías más livianas, con mayor resistencia y durabilidad, por lo que empezaron a usarse las baterías de ion litio. La demanda del litio viene creciendo alrededor de 30% por año [1].

Un 85% de las reservas mundiales de litio se encuentra en Sudamérica, en la zona denominada “Triángulo del Litio” (Bolivia, Chile y Argentina). Bolivia concentra en el salar de Uyuni el 50%, mientras que Chile posee el 25%, y el 25% restante se concentra en Argentina. La Puna del Noroeste Argentino (NOA) es una región en donde actualmente se explotan distintos salares para la obtención de productos refinados de litio [1]. Los métodos empleados para la obtención de éstos difieren de una empresa a otra; pero, independientemente de los procesos empleados, la salmuera residual se encuentra altamente concentrada en KCl.

El KCl presente en las salmueras procesadas para la obtención de litio y en los residuos sólidos, se puede utilizar como fertilizante entre otros. El uso de fertilizantes potásicos estuvo, hasta hace pocos años, restringido a las producciones intensivas como la frutícola, hortícola y tabaco, y recientemente han comenzado a incorporarse algunas dosis de potasio, en especial en áreas con muchos años de agricultura intensiva que empobrecieron el suelo de nutrientes esenciales.

Si bien nuestro país cuenta, en general, con un adecuado nivel de potasio en sus suelos debido a que el tipo de arcillas que lo componen contienen potasio en abundancia, mundialmente el uso de potasio es mucho mayor pues los suelos carecen de este nutriente o han sido explotados en forma agrícola, sin la incorporación de fertilizantes, durante mucho tiempo. Según un informe sobre datos de fertilizantes y agroquímicos en Argentina, en el 2017, un 59,3% del consumo de fertilizantes por el agro son importados, el restante es nacional pero que

emplea materia prima importada [2]. En el país, la mina de silvinita Potasio Río Colorado es otra fuente de materia prima para la obtención de KCl, sin embargo no se realiza su explotación debido a la suspensión del proyecto, Potasio Río Colorado de la firma Vale S.A. [3].

Las especificaciones a tener en cuenta para el empleo de KCl como fertilizante, corresponden a granulometría (específicas según el uso), pureza mínima de alrededor de 50%  $K_2O$  ó 60% en grado equivalente y máximo de impurezas (metales pesados), como así también otras específicas según el cultivo [4].

Los procesos para recuperar KCl de la salmuera pueden involucrar entre otros: cristalización fraccionada, flotación por espuma y salting-out [5]. Todos estos métodos de separación se ven afectados por otros iones presentes en la salmuera. Si se compara las solubilidades [6], el que provoca una variación importante en el sistema NaCl-KCl- $H_2O$  es el  $Mg^{+2}$ .

En este trabajo se realizó un análisis comparativo entre los procesos más reconocidos para el beneficio de KCl, como ser flotación por espuma y cristalización a partir de soluciones saturadas de KCl y NaCl. También se estudió como afecta la presencia de  $MgCl_2$  en el sistema NaCl-KCl- $H_2O$  durante el proceso de cristalización. Para ello se trabajó con un sistema sintético conformado por NaCl-KCl- $MgCl_2$ - $H_2O$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

### Flotación por espuma

Los ensayos de flotación por espuma se llevaron a cabo en una celda de flotación a temperatura y presión constantes. Se realizaron dos ensayos, en los cuales se preparó una pulpa con una mezcla sólida de 19-22% de NaCl y 60-62% de KCl proveniente del salar (Tabla 1) y solución saturada sintética preparada con reactivos grado p.a. marca Cicarelli®. La concentración de sólidos en la pulpa fue de 27%. Como agente tensioactivo se utilizó una mezcla de aminas al 2% p/p en ambos ensayos; el segundo se diferencia por el uso de Goma Guar al 0,5%. La dosificación de aminas fue de 100 g/tn y la de Goma Guar de 60 g/tn. El tiempo de acondicionamiento con la amina fue de 7 minutos y con Goma Guar es 1,5 minutos. La espumación en ambos ensayos fue de 3 minutos y se utilizó como espumante metil-iso-butyl-carbinol (MIBC) 10 g/tn.

Tabla 1. Concentraciones de la mezcla sólida

N° de Ensayo	%KCl	%NaCl	%MgCl <sub>2</sub>
1	22,45	60,6	4,6
2	19,75	61,15	2,9

En ambos ensayo se realizó desbaste y cleaner a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para el lavado de los cristales se usó agua fría (5°C) aprovechando la poca solubilidad del KCl a bajas temperaturas.

### Cristalización fraccionada

Los ensayos de cristalización se diseñaron teniendo en cuenta la diferencia de solubilidad que existe entre el NaCl y el KCl a diferentes temperaturas, como se puede observar en la Figura 1. Para ello se preparó una solución sintética saturada en KCl y NaCl a 20°C, con una cantidad extra de KCl sólido de manera de asegurar su saturación a 80°C. Los reactivos empleados fueron NaCl y KCl p.a., marca Cicarelli®.

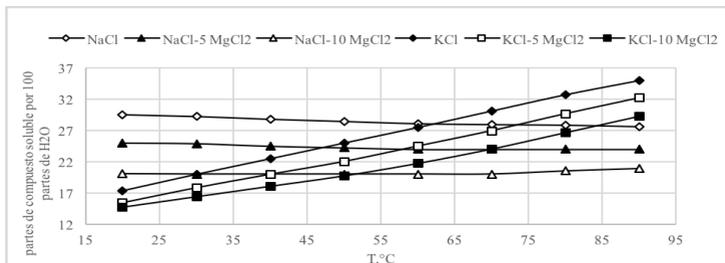


Figura 1. Solubilidad NaCl y KCl con distintas cantidades de MgCl<sub>2</sub> [7].

La solución saturada se llevó a una temperatura de 80°C y se separaron los cristales obtenidos en caliente; posteriormente, se enfrió hasta 5°C y se filtró en frío.

Para analizar los cambios debido a la presencia de MgCl<sub>2</sub>, se agregaron distintas concentraciones de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O p.a. marca Cicarelli® a soluciones saturadas en KCl-NaCl. Posteriormente se trabajó en las mismas condiciones que en los ensayos de cristalización en el sistema ternario. Esto implicó el agregado de la misma cantidad en exceso

de KCl y el calentamiento y enfriamiento, realizado a 80°C y a 5°C respectivamente, obteniéndose dos sólidos al igual que en el sistema ternario.

Se analizó Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, tanto en los sólidos como en la solución, mediante espectrofotometría de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco marca Shimadzu AA-6501F.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Flotación por espuma

Como se dijo anteriormente se realizaron dos ensayos de flotación. En ellos, se utiliza la misma mezcla de aminas al 2% y en el segundo ensayo se hace uso de Goma Guar al 0,5%. Los resultados son los mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentración de KCl del proceso de flotación con espuma.

		% KCl	
		E 1	E 2
Alimentación		22,5	19,7
Desbaste	Flotado	75,9	74,2
	Cola	10,1	10,4
Cleaner	Flotado	78,8	77,4
	Cola	37,3	29,8
Lavado		89,9	87,7

La diferencia de resultados ante el empleo de Goma Guar (Ensayo 2) o no (Ensayo 1) es pequeña y carece de interés industrial. En la etapa de desbaste en ambos ensayos se obtiene una mezcla con un 75% de KCl, aproximadamente. Esta mezcla luego se flotó otra vez en el proceso denominado cleaner, en el cual la concentración de la pulpa es de un 17%. En esta etapa la mezcla aumenta el contenido de KCl entre 77 y 79%. Luego del lavado, la pureza del sólido se incrementa a un 87 u 89% de KCl.

### Cristalización en sistema ternario: NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O

En la Figura 2, se muestran los puntos de saturación simultánea del sistema NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O a distintas temperaturas. Se puede apreciar que, respecto a la solubilidad a 20°C, al aumentar la temperatura a 80°C la solubilidad de NaCl disminuye en aproximadamente 3% p/v y la solubilidad del KCl aumenta en un 11% p/v. Al enfriar a 5°C, la

solubilidad del KCl disminuye en un 14,6% p/v y aumenta con respecto al NaCl en un 5,8% p/v.

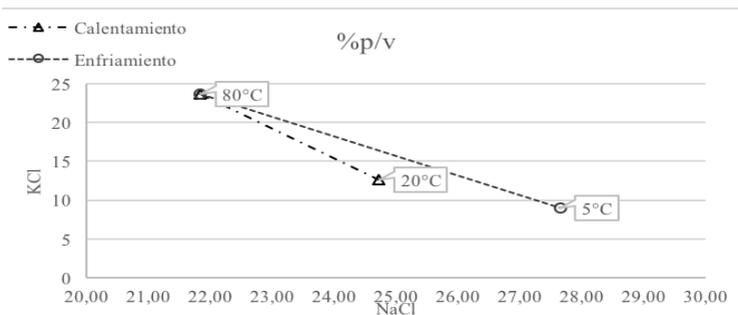


Figura 2. Cristalización fraccionada de KCl.

Los análisis químicos muestran que el sólido obtenido al calentar hasta 80°C es rico en NaCl, tal como lo prevé la Figura 2. Al enfriar hasta 5°C la solución filtrada, precipita un sólido rico en KCl. En la Tabla 3 se muestran los promedios de los resultados obtenidos de tres ensayos realizados según el procedimiento antes descrito.

Tabla 3. Concentración inicial y composiciones de los cristales obtenidos

Solución (%p/v)		Sólido caliente (80°C) (%p/p)		Sólido frío (5°C)(%p/p)	
NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
24,61	12,74	55,92	42,52	2,57	98,27

Con este método, la pureza del KCl obtenido al finalizar el proceso, es mayor que las especificaciones comerciales y el contenido de NaCl es menor que aquel que reporta las marcas comerciales de fertilizantes potásicos.

### Cristalización en sistema cuaternario: NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Como se dijo anteriormente, el ensayo se realiza de la misma forma que la cristalización del sistema ternario. Las soluciones iniciales con distinta concentración de Mg<sup>2+</sup> y los sólidos obtenidos en los distintos ensayos tienen las concentraciones detalladas en la Tabla 4.

En el rango de trabajo, en el caso de precipitar  $Mg^{2+}$  precipita como  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  [8] (en Tabla 4 el porcentaje de  $MgCl_2$  no tiene en cuenta el agua presente en la estructura).

Tabla 4. Concentraciones de solución inicial y composición de sólidos obtenidos

	Solución (%p/v)			Sólido caliente (80°C) (%p/p)			Sólido frío (5°C) (%p/p)		
	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>
<b>Sol. 1</b>	22,83	11,56	3,69	56,42	41,00	0,35	6,06	81,37	0,41
<b>Sol. 2</b>	14,03	9,31	10,56	31,61	58,90	1,64	17,54	70,52	2,16

Se observa que precipita  $MgCl_2$  tanto en el sólido caliente como en el sólido frío. Esto provoca la disminución de la pureza del KCl obtenido, por lo que dificulta su uso directo como fertilizante. A pesar de ello, dado que la pureza del sólido es elevada, puede ser empleado para obtener mezclas de fertilizantes [9].

Un resumen de los resultados de los procesos llevados a cabo se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de los procesos

<b>Flotación</b>	<b>Ensayo N°1</b>	10,2	40,8	89,9	56,8
	<b>Ensayo N° 2</b>	15,5	69	87,7	55,4
<b>Cristalización</b>	<b>Sist. Ternario</b>	9,6	56	98	62,1
	<b>Sist. Cuaternario (3,69% p/v de MgCl<sub>2</sub>)</b>	9,4	51,9	81,6	51,5
	<b>Sist. Cuaternario (10,56% p/v de MgCl<sub>2</sub>)</b>	11,9	63,9	70,9	44,8

En los ensayos de flotación, el rendimiento del proceso se encuentra entre el 10 y 15%. Mientras que en la recuperación se observa una diferencia importante. Se obtiene una buena pureza, entre 88 y 90%, el cual es un porcentaje elevado pero no puede competir con los fertilizantes comerciales. El agregado de Goma Guar es importante en cuanto a la recuperación, pero no con respecto a la pureza.

En la cristalización del sistema ternario se obtiene un sólido con una pureza de alrededor del 98%, siendo esta concentración comparable con los fertilizantes comerciales. La recuperación es menor que el Ensayo N°2 de flotación por espuma. El rendimiento es de un 9,6%, un poco inferior al rendimiento de la flotación.

En la cristalización del sistema NaCl-KCl- $MgCl_2 \cdot H_2O$ , se observa

que a medida que aumenta la concentración de  $MgCl_2$ , la pureza de los cristales disminuye aunque sigue siendo elevada. El rendimiento aumenta de la misma manera que aumenta la recuperación.

## CONCLUSIONES

En el proceso de cristalización de KCl se obtiene entre el 95 y 98% de pureza en los cristales. Esta pureza es comparable a la de los fertilizantes comercializados. Este método de obtención de KCl alcanza mayor pureza que en el caso de flotación. La presencia de  $Mg^{2+}$  disminuye la pureza de los cristales obtenidos en el proceso de cristalización, con lo que se concluye que al trabajar con salmueras de la puna se debe eliminar el  $Mg^{2+}$  presente para poder obtener cristales con alto contenido de KCl. En cuanto a la recuperación de KCl, ésta es mayor en el proceso de flotación por espuma empleando Gomar Guar. Comparando la recuperación de este último proceso con la cristalización fraccionada del sistema ternario, se tiene un 13% más de recuperación. Para elegir el método se debería comparar los costos de procesamiento y el precio de mercado según la calidad del producto.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración de la Dra. Qca. R. Cabana y al Téc. Qco E. Soria.

## REFERENCIAS

1. Fundación DAR: Informe de Litio, [http://www.desarrolloargentino.org/sites/default/files/download/informe\\_litio\\_y\\_toyota\\_tsusho.pdf](http://www.desarrolloargentino.org/sites/default/files/download/informe_litio_y_toyota_tsusho.pdf), Marzo 2016.
2. Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos, <http://www.ciafa.org.ar/>, 2018.
3. <http://www.prensa.mendoza.gov.ar/el-gobierno-avanza-en-solucion-logistica-para-potasio-rio-colorado/>
4. Resolución 264-2011 del Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. Reglamento para el Registro de Fertilizantes, Enmiendas, Sustratos, Acondicionadores, Protectores y Materias Primas en la República Argentina del Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. 2011
5. D. E. Garret, , Potash: deposits, processing, properties and uses, Champman & Hall, London, England. 1996.

6. Linke W. F.. Solubilities, American Chemical Society, Washington, D.C. 1965.
7. Hadzeriga P., Final Report. A preliminary study on salt recovery from la Puna brines located in the Northwest of Argentina, Distribution restricted. United Nations Development Organization, 1977.
8. A. F. Wells., Química inorgánica estructural. Buenos Aires. Editorial Reverté, S. A. 1978. Pág. 575.
9. Agroptima Blog. <https://www.agroptima.com/blog/fertilizantes-potasicos-cual-elegir/>, Mayo 2018.





