

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 G²
Bazán V¹
Lara R¹

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

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

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: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$; HNO_3/HCl ; 3 sistemas para digestión asistida por microondas: HNO_3/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: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$; HNO_3/HCl ; microwave assisted digestion systems: HNO_3/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 MoS_2 es el componente mayoritario con un contenido del 47.33%.

Los demás reactivos ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), agua oxigenada (H_2O_2), ácido fluorhídrico (HF), ácido perclórico (HClO_4), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y peróxido de sodio (Na_2O_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.

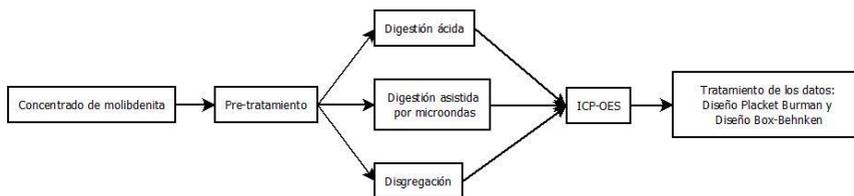


Figura 1. Procedimiento general

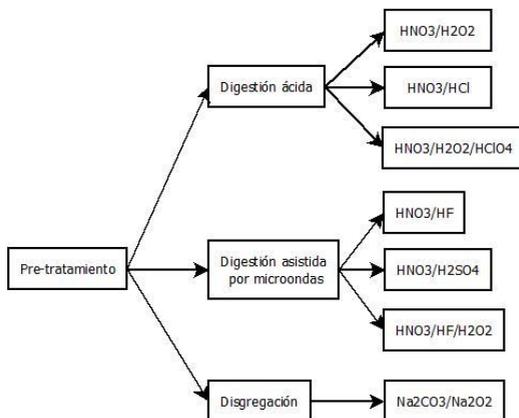


Figura 2. Sistemas de Pre-tratamiento estudiados.

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):

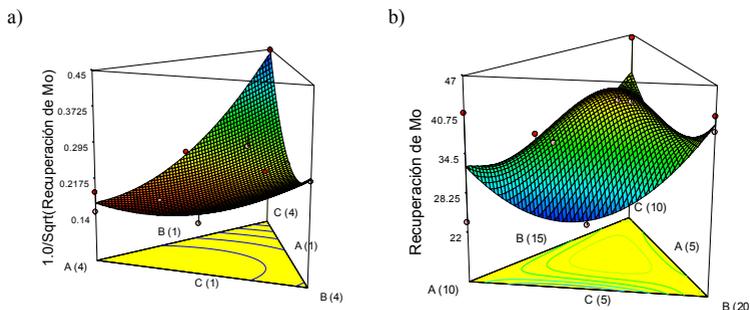


Figura 3. a) Design-Expert Software. Transformed Scale $1.0/\sqrt{\text{Recuperación de Mo}}$. Codificación de variables $X_1=\text{A}:\text{HNO}_3$; $X_2=\text{B}:\text{HF}$; $X_3=\text{C}:\text{H}_2\text{O}_2$. b) Design-Expert Software. Recuperación de Mo. Codificación de variables $X_1=\text{A}:\text{HNO}_3$; $X_2=\text{B}:\text{HClO}_4$; $X_3=\text{C}:\text{H}_2\text{O}_2$.

Aplicación del diseño Plackett Burman

En los sistemas para digestión ácida, Sistema 1: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; Sistema 2: HNO_3/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 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): HNO_3/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.

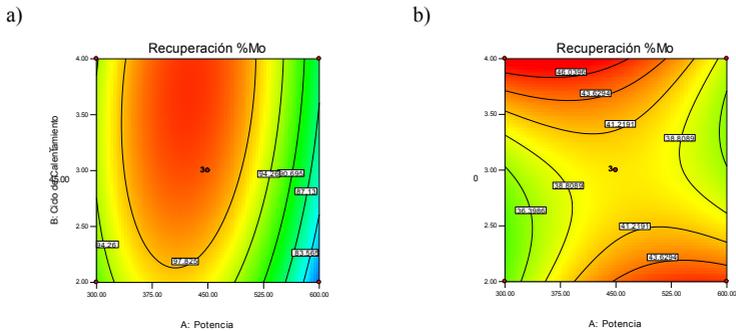


Figura 4. a) Gráfico de contornos sistema $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$. Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición. b) Gráfico de contornos sistema $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Recuperación de Mo. Codificación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

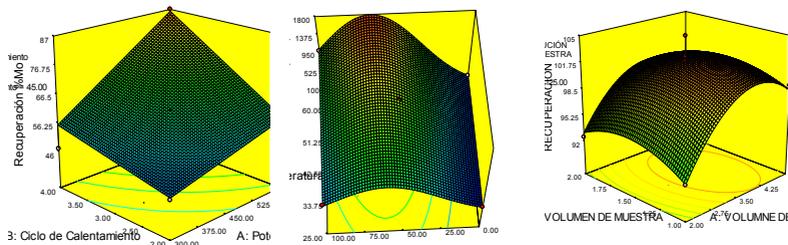


Figura 5. a) Design-Expert Software. Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición. b) Design-Expert Software. Recuperación de Mo. Codificación de variables X1=A: Potencia; X2=B: Ciclo de calentamiento; X3=C: Tiempo de exposición.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

Std. Dev.	0,02724537
Mean	0,24858992
C.V. %	10,9599659
PRESS	0,01786484

R-Squared	0,9545489
Adj R-Squared	0,92208383
Pred R-Squared	0,84373556
Adeq Precision	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: HNO_3 ; B: HF; C: H_2O_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 (HNO_3/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 HNO_3/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".