

JATRAMI

SALTA 2023





JATRAMI
SALTA 2023



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

**4, 5 y 6 DE OCTUBRE DE 2023
SALTA, ARGENTINA**



XVI Jornadas Nacionales de Tratamiento de Minerales

Universidad Nacional de Salta

Facultad de Ingeniería

Instituto de Beneficio de Minerales

Libro Digital: descarga y online

I.S.B.N. N°: 978-987-633-617-8

Universidad Nacional de Salta

Av. Bolivia 5150 – Salta Capital – CP 4400 – Arg.

Tel: 0387-4258707 – FAX: 0387-4325745

E-mail: seu@unsa.edu.ar

Web: www.seu.unsa.edu.ar

EUNSa – Editorial de la Universidad Nacional de Salta

-Dirección: Rubén Emilio Correa.

Secretario de Extensión Universitaria.

-Coordinación y Registro: Juan Carlos Palavecino.

E-mail: editorialuniversitaria.eunsa@gmail.ar

Queda prohibida la reproducción total o parcial del texto de la presente obra en cualquiera de sus formas, electrónica o mecánica, sin el consentimiento previo y escrito del autor.

I.S.B.N. N°: 978-987-633-617-8

Comité Organizador

Presidente: Dra. Silvana Valdez

Vicepresidente: Ing. Leung Kwok

Secretaria: Lic. Mabel Magarzo

Vocales:

Dra. Agustina Orce

Ing. Adolfo Riveros Zapata

Ing. Martín Thames Cantolla

Dra. Noemí Tolaba

Ing. Judith Angélica Arenas

Dra. María Virginia Quintana

Dra. María de los Ángeles Tinte Montalbetti

Dra. Silvina Echazú

Geo. Marianela De Paul

Geo. Natalia Salado Paz

Colaboradores:

Tco. Martín Esteban Bonini

Tco. Roque Nicolás Álvarez

Tco. Matías Alejandro Suyo

Tco. Enrique Soria

Sr. Albornoz Pablo Facundo

Sr. Enrique Morales

Srta. Selva Guanuco

Sr. Orlando Vaca

Comité Científico

Dra. Silvana Valdez (INBEMI- UNSa)
Dra. Agustina Orce (INBEMI- UNSa)
Ing. Adolfo Riveros Zapata (INBEMI- UNSa)
Ing. Horacio R. Flores (INBEMI-UNSA)
Dra. María de los Ángeles Tinte Montalbetti (INBEMI- UNSa)
Ing. Marianella De Paul (UNSa)
Dra. María Vicich (UNSa)
Ing. Lucia Garaventa (CIPROMIN-INTEMIN)
Mag. Luis Gutierrez (IIM-UNSJ)
Dr. Marcelo Bellini (IIM-UNSJ)
Dr. Marcelo Esquivel (CNEA-CONICET-UNCo)
Dr. Mario Rodríguez (UNCu)
Dra. Natalia Marchevsky (UNSL)
Dr. Nicolás Carrizo Rosales (UNLaR)
Dra. Patricia Chiacchiarini (UNCo. CONICET)
Dra. Vanesa Bazán (IIM-UNSJ)
Mag. Roberto Meissl (IIM-UNSJ)
Mag. Ivana Orozco (IIM-UNSJ)
Dra. Alejandra Giaveno (UNCo. CONICET)
Mag. Andre Santos (UFMG-BRASIL)
Dr. Eduardo Donati (CINDEFI-CONICET)
Dr. Eduardo Marchevsky (UNSL. CONICET)
Dra. Elena Brandaleze (FRSN-UTM)
Dr. Fernando Torres (IDIM-UNCA)
Dr. Luis Gonzaga Santos Sobral (CETEM-BRASIL)
Dr. Patricio Navarro Donoso (USACH-CHILE)
Dr. Paulo Braga (CETEM-BRASIL)
Dr. Roberto Parra (UdeC-Chile)

ORGANIZA



AUSPICIA



COLABORA



Subsecretaría de Ciencia y Tecnología
Ministerio de Educación,
Cultura, Ciencia y Tecnología
Gobierno de Salta

PREFACIO

Este libro contiene los trabajos de investigación presentados en las XVI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Estas jornadas se llevaron a cabo en la ciudad de Salta, del 4 al 6 de Octubre de 2023.

El objetivo de estas Jornadas es estrechar vínculos entre los ámbitos académico, empresarial y gubernamental y promover el intercambio de experiencias; ellas constituyen un medio para divulgar nuevas tecnologías de procesamiento de minerales y salmueras como así también del tratamiento de residuos y efluentes para la conservación del medio ambiente y estrechar vínculos universidad-empresa-sociedad.

Esta edición de las Jornadas se realizó de manera mixta, permitiendo participar de manera activa a nuestros colegas de Mendoza, San Juan, San Luis, Catamarca, Neuquén, Buenos Aires, Chile y Brasil, independientemente de las circunstancias que les impidieron estar de manera presencial.

Las áreas temáticas propuestas fueron:

- **HIDROMETALURGIA, PIROMETALURGIA Y BIOMETALURGIA**
- **MODELADO, SIMULACIÓN Y CONTROL DE PROCESOS**
- **CARACTERIZACIÓN Y PROCESAMIENTO DE MINERALES**
- **MEDIO AMBIENTE (Tecnologías limpias)**
- **OTRAS TÉCNICAS APLICADAS AL PROCESAMIENTO DE MINERALES**
- **GEOLOGÍA ECONÓMICA Y YACIMIENTO MINERALES**
- **ECONOMÍA Y LEGISLACIÓN MINERA. GESTIÓN EMPRESARIAL.**

Las conferencias plenarias fueron dictadas por reconocidos profesionales del medio, quienes comentaron sobre el litio y su rol en la transición energética, innovación en la caracterización de yacimientos de litio, y el empleo de la inteligencia artificial aplicada al mantenimiento. Contamos con una Mesa Panel conformada por mujeres exitosas del ámbito académico, empresarial y gubernamental, quienes presentaron su experiencia, y los desafíos que se les presentan al ocupar puestos que tradicionalmente se destinaban a los hombres.

Les agradecemos su participación, presencial y virtual, sin Uds estas jornadas no serían una realidad.

Comité organizador XVI JATRAMI

ÍNDICE DE TRABAJOS

HIDROMETALURGIA, PIROMETALURGIA Y BIOMETALURGIA

CINÉTICA DE EXTRACCIÓN DE ARSÉNICO REMANENTE EN CALCITAS PROVENIENTES DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE MOLIBDENO-COBRE – RENIO 14

Orozco I.

MODELADO DE LA LIXIVIACION DEL COBRE A PARTIR DE RAEE UTILIZANDO TECNICAS DE PROCESAMIENTO DE MINERALES 21

Orozco, I.; García L.; Salem, C.; Quiroga, V.; Gaspar, F.

PROCESAMIENTO DE UN MINERAL AURÍFERO CARBONOSO CON MODERADO PREGROBBING 28

Meissl, R.J.; Quinzano, V.A.; Caroprese, M.A.

SÍNTESIS DE FORSTERITA Y ESPINELA DE ALUMINATO DE MAGNESIO Y EXTRACCIÓN DE PLATA MEDIANTE LA CALCINACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SILICIO DE PANELES SOLARES FOTOVOLTAICOS DESCARTADOS CON BISCHOFITA 35

Ramos I. D. E.; Orosco P. R.; Barrios O. C.; Paéz Jerez A. L.; Ling Sham E.; Tesio A. Y.

RECICLAJE DEL ALUMINIO PROVENIENTE DE LAS BATERÍAS DE ION-LITIO AGOTADAS PARA LA SÍNTESIS DE $MgAl_2O_4$ 41

Barrios, O.; Ramos, I.; Barbosa, L.; Orosco P.

SÍNTESIS DE SÍLICE AMORFA A PARTIR DE PRODUCTOS DE FLUORACIÓN DE MINERALES CON BIFLUORURO DE AMONIO 48

Alexander C. Resentera; Dalma S. Olima; Marcelo R. Esquivel; y Mario H. Rodriguez

SÍNTESIS DE FLUROSILICATOS DE AMONIO Y SU COMPORTAMIENTO TERMOCINÉTICO 54

Resentera, A.; Esquivel, M.; Rodriguez, M.

ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE LiF CON SULFATO DE ALUMINIO: OPTIMIZACIÓN Y TESTEO EN EL SISTEMA α -ESPODUMENO/KF 60

Finno, J.; Pinna E.G.; Braga, P.; Rosales G.D.

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CLORACIÓN DE ESPODUMENO CON CLORURO DE CALCIO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORURO DE LITIO 66

Barbosa, L.; González, E.; Orosco, P.

DETERMINACIÓN DE LAS RUTAS DE PROCESAMIENTO EN MUESTRAS DE ORO UTILIZANDO LA LIXIVIACIÓN DE DIAGNOSTICO (DL), Y COMPARANDO CON MÉTODOS MINERALÓGICOS ACTUALES Y ENSAYOS EN FRASCOS 72

Héctor Arias; German Rodriguez; Fernando Torres

ESTUDIOS DE FACTIBILIDAD EN LA APLICACIÓN DE LA BIOLIXIVIACIÓN SOBRE MINERALES DEL YACIMIENTO TACA TACA, SALTA, ARGENTINA 78

Amar, A.; Castro, C.; Costa, S. C.; Donati, E.

ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DEL RESIDUO ALCALINO DE LA INDUSTRIA DE LITIO CON MIRAS A SU POSTERIOR APROVECHAMIENTO. RESULTADOS PRELIMINARES 84

Valdez, S.; Orce Schwarz, A.; Thames Cantolla, M.; Sanguino, M.

CARACTERIZACIÓN Y PROCESAMIENTO DE MINERALES

AVANCES EN UNA METODOLOGÍA APLICABLE A ESTUDIOS DE ÁRIDOS COMO FUENTE DE INTERÉS ECONOMICO 92

Romero, M., Neyra, G., Negrelli, M., Castro, M. I., Directora: Cano, E. N.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR FRACCIONES DE UN ANTIGUO RELAVE MINERO DE SAN LUIS 98

Escudero A.A.D.; Fuentes M.N.; Rosales G.D.; González J.A.

APLICACIONES DE LA TÉCNICA DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS DIFRACTADOS (EBSD) EN LA CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DEL PROCESAMIENTO DE MINERALES: Ni COMO CASO EJEMPLO 104

Esquivel, M.R.

ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE LITIO PRODUZIDO NO BRASIL 110

Rosales, G.; Brigido, C. R. dos S.; Batista, B.T.; Braga, P. F. A.

CARACTERIZACIÓN DE BORATOS Y PRODUCTOS CORRESPONDIENTES A LA PRODUCCION DE ACIDO BORICO A BAJA TEMPERATURA 116

Tolaba, N.; Bonini M.; Riveros, A.

ARCILLAS PILAREADAS. SINTESIS Y CARACTERIZACION PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO DESECANTE 123

Natalia Castrillo; Adela Mercado; Lilian Davies; Karim Sapag

ESTUDIO DEL PERIODO DE REPOSICIÓN DE BARRAS EN MOLIENDA CONVENCIONAL 130

Olcay Barreda, R.; Quiero Gelmi, A.

EVALUACIÓN DE POLÍMERO SINTÉTICO Y ORGÁNICO PARA ESPESAMIENTO DE MINERALES FINOS 137

Olcay Barreda, R.; Quiero Gelmi, A.

ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD ALCALINA POTENCIAL EN ÁRIDOS DACÍTICOS MEDIANTE MÉTODO DE ENSAYO QUÍMICO 144

Hidalgo N.; Caroprese E.; Cano E.; Cañari L.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LA ROCA CALIZA, MEDIANTE LA TÉCNICA DE ULTRASONIDO 153

Negrelli M.¹, Castro M.¹, Arroqui A.

MODELADO, SIMULACIÓN Y CONTROL DE PROCESOS

SIMULACION MEDIANTE ASPEN PLUS PARA LA PRODUCCION DE COBRE A PARTIR DE MALAQUITA 161

Riveros Zapata, A.; Repetti, C.; Ale Ruiz, L.

EVALUACIÓN DE LA RSE EN MINERAS DE LITIO EN EL NOA. APLICACIÓN DE LA LÓGICA DIFUSA COMPENSATORIA 168

Thames Cantolla, M.; Valdez S. K.; Orce Schwarz, A.

ECONOMÍA Y LEGISLACIÓN MINERA. GESTIÓN EMPRESARIAL

LÍTIO: UM ELEMENTO ESTRATÉTICO PARA UMA ECONOMIA DE BAIXO CARBONO 176

Brigido, C. R. dos S; Rosales, G. D.; Batista, B. T.; Braga, P. F. A.

- SÍNTESIS DE GOR A PARTIR DE GRAFITO RECUPERADO DESDE ÁNODOS DE BATERÍAS DE ION-Li AGOTADAS** 184
Balod, M; López Fregoso, S.; Rodríguez, M.H.; Pinna, E.G.
- PROPUESTA METODOLÓGICA PARA EL DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE SITIOS MINEROS** 190
Mansilla, M.; Vidal Treber, J.; Marchevsky, N.
- SÍNTESIS MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL DE LiMO₂ A PARTIR DEL MATERIAL ACTIVO DE CÁTODOS DE BATERÍAS DE ION-Li AGOTADAS** 197
Pinna, E.G.; Esquivel, M.; Rodríguez M.H.
- RESÍNTESIS MEDIANTE MÉTODO CERÁMICO DE LiMO₂ A PARTIR DE BATERÍAS DE ION-Li AGOTADAS** 203
Pinna, E.G.; Esquivel M.; Rodríguez M.H.
- ADSORPTION OF α -AMYLASE A.ORYZAE ON COMPOSITE MATERIAL (HYDROXYAPATITE AND CELLULOSE, EXTRACTED FROM WASTE OF SUGARCANE BAGASSE). APPLICATION IN STARCH HYDROLYSIS.** 209
Juan Rodríguez; Fernando Soria; Carla Heredia; Yesica Choque
- RELEVAMIENTO AMBIENTAL DEL PASIVO MINERO LA CONCORDIA** 215
Plaza Cazón, J.; González, M.A.; Ruscitti, M.
- INGENIERÍA DE PERFORACIONES Y USO DE LOS PARÁMETROS DE ACUÍFEROS PARA REDUCIR EL CONSUMO ENERGETICO Y LA HUELLA DE CARBONO EN LA MINERÍA Y EN LA PRODUCCIÓN DE LITIO A PARTIR DE SALMUERAS** 222
Torres, F.; Assad, H.
- CEMENTOS A BASE DE MAGNESIO: INDAGACIONES PRELIMINARES SOBRE EL EMPLEO DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DEL LITIO PARA SU ELABORACIÓN** 229
Valdez, S.; Quintana M.V.; Orce Schwarz, A.; Thames Cantolla, M.

XVI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales
**OTRAS TÉCNICAS APLICADAS AL PROCESAMIENTO DE
MINERALES**

EFEECTO DE MICROONDAS EN UN MINERAL REFRACTARIO DE Au CON PREG-ROBBING 237

Vanesa L. Bazan; Ayelen Lopez; Ariel Maratta; Gastón Villafañe

**ESTUDIO DE CLORACIÓN DE MINERALES DE PLOMO APLICADO A LA MUESTRA DE UN
ANTIGUO RELAVE MINERO DE SAN LUIS** 243

Escudero A.A.D.; Fuentes M.N.; Rosales G.D.; González J.A.

**SÍNTESIS DE NUEVOS GEOPOLÍMEROS MEDIANTE EL APROVECHAMIENTO DE
SUBPRODUCTOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE Li DESDE α -ESPODUMENO Y DE
LA INDUSTRIA VITIVINÍCOLA DE MENDOZA** 250

Tommasiello, E.; Rodríguez, M.; Esquivel, M.; Rosales, G.D.

**TRANSFORMACIÓN MECÁNICO QUÍMICA DE UNA ZEOLITA POR MOLIENDA DE ALTA
ENERGÍA. I. CINÉTICA DE MOLIENDA** 257

Correa, A.; Sánchez L, Fuertes, L.; Bruno, O.

**TRANSFORMACIÓN MECÁNICO QUÍMICA DE UNA ZEOLITA POR MOLIENDA DE ALTA
ENERGÍA. II. CARACTERIZACIÓN GRANULOMÉTRICA SUB-MICRÓN** 263

Fuertes, Luciano I.; Sánchez, L.; Correa, A.; Bruno, O.

**TRANSFORMACIÓN MECÁNICO QUÍMICA DE UNA ZEOLITA POR MOLIENDA DE ALTA
ENERGÍA. III. CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA DE PRODUCTOS PULVERIZADOS** 270

Sánchez, L. M.; Vigna, B.; Soriano, M. V.; Moriconi, M.



JATRAMI
SALTA 2023



HIDROMETALURGIA, PIROMETALURGIA Y BIOMETALURGIA

XVI Jornadas Argentinas de
Tratamiento de Minerales
2023

CINÉTICA DE EXTRACCIÓN DE ARSÉNICO REMANENTE EN CALCITAS PROVENIENTES DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE MOLIBDENO-COBRE – RENIO

EXTRACTION KINETICS OF REMAINING ARSENIC IN CALCITES FROM MOLYBDENUM-COPPER-RHENIUM SULFIDE CONCENTRATES.

Orozco I.¹

¹Instituto de Investigaciones Mineras (IIM), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador General San Martín 1109 Oeste, 5400, Argentina.

iorozco@unsj.edu.ar

RESUMEN

El renio se obtiene mediante el uso de técnicas pirometalúrgicas a partir del procesamiento de minerales sulfurados de molibdeno y cobre. Cuando se prevé la existencia de impurezas como arsénico, selenio y antimonio en el óxido del metal comercializado se penaliza económicamente, motivando el estudio de la desvinculación de estos metaloides del producto final.

Una alternativa planteada es la captación de arsénico mediante lixiviación alcalina, a partir de una calcita obtenida por tostación con reducción carbotérmica de un mineral sulfurado de cobre, molibdeno y renio. Con el fin de obtener el arsénico remanente en solución y de minimizar posibles pérdidas de cobre, molibdeno y renio del sólido obtenido.

Entonces se estudia un concentrado sulfurado tostado donde se lixivía el arsénico selectivamente en medio alcalino (NaHS/NaOH). Las variaciones analizadas son: 100g/Lixivante/500g/l_{pulpa}, 200g/Lixivante/500g/l_{pulpa}, para temperaturas de 30°C, 40 °C, 50°C y 60°C y tiempos de lixiviación de hasta 4 hrs. Obteniendo el arsénico en solución. Pese a esto los minerales de renio y molibdeno quedan predeterminados en la forma estable como se obtuvieron en la calcita. Se evaluaron cada una de las condiciones planteadas y se concluyó que se logró el fin buscado, separa el arsénico de la calcita y continuar con la ruta metalúrgica del renio-molibdeno, para las condiciones óptimas de lixiviación de 60°C y 200g/Lixivante/500g/l_{pulpa} y tiempo de 4 hrs. Obteniendo altas disoluciones de arsénico dejando libre de impurezas al sólido, sin ser arrastrados a la solución los metales de interés.

Las teorías cinéticas proponen como primer criterio que cuando el control se da por la reacción química o por transferencia de masa. Si se comparan los resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de ambos mecanismos de control, el que mejor ajuste presenta, inclusive para cada una de las temperaturas estudiadas, es el control por difusión siendo el valor de R²: 0,9225 a 60°C. En este caso, el valor numérico de la Energía de Activación (E_a) para la reacción de lixiviación de arsénico a partir del mineral sulfurado de arsenopirita lixiviado con NaSH/NaOH es de 1,315 Kcal/mol por lo que se concluye que la reacción está controlada por la transferencia de materia, desde la solución a la interfase sólido-líquido.

Palabras Clave: arsénico, cinética, lixiviación.

ABSTRACT

Rhenium is obtained using pyrometallurgical techniques from the processing of molybdenum and copper sulfide ores. When the existence of impurities such as arsenic, selenium and

antimony in the oxide of the marketed metal is foreseen, it is economically penalized, motivating the study of the separation of these metalloids from the final product.

An alternative proposed is the capture of arsenic by alkaline leaching from a calcite obtained by roasting with carbothermal reduction of a copper, molybdenum and rhenium sulfide ore. In order to obtain the remaining arsenic in solution and to minimize possible losses of copper, molybdenum and rhenium from the solid obtained.

A roasted sulfide concentrate is then studied where arsenic is selectively leached in an alkaline medium (NaHS/NaOH). The variations analyzed are: 100g/l_{leachant}/500g/pulp, 200g/l_{leach}/500g/pulp, for temperatures of 30°C, 40°C, 50°C and 60°C and leaching times of up to 4 hrs. Obtaining arsenic in solution. In spite of this, the rhenium and molybdenum minerals are predetermined in the stable form as they were obtained in the calcite. Each one of the proposed conditions was evaluated and it was concluded that the desired goal was achieved, separating the arsenic from the calcite and continuing with the metallurgical route of rhenium-molybdenum, for the optimum leaching conditions of 60°C and 200g/l_{leaching agent}/500g/l_{pulp} and time of 4 hours. Obtaining high arsenic dissolutions leaving the solid free of impurities, without dragging the metals of interest into the solution.

The kinetic theories propose as first criterion that when the control is given by the chemical reaction or by mass transfer. If the results obtained from the correlation coefficients of both control mechanisms are compared, the one that presents the best fit, including for each of the temperatures studied, is the control by diffusion being the value of R²: 0,9225 at 60 °C. In this case, the numerical value of the Activation Energy (E_a) for the arsenic leaching reaction from arsenopyrite sulfide ore leached with NaSH/NaOH is 1,315 Kcal/mol, so it is concluded that the reaction is controlled by the transfer of matter from the solution to the solid-liquid interface.

Keywords: arsenic, kinetics, leaching.

INTRODUCCIÓN

Con el avance de las nuevas tecnologías, ha surgido la necesidad de encontrar elementos con propiedades y características prometedoras; un ejemplo de ello es el Renio. Cuando se prevé la existencia de impurezas como arsénico, selenio y antimonio en el óxido del metal comercializado se penaliza económicamente, motivando el estudio de la desvinculación de estos metaloides del producto final.

Una alternativa planteada es la captación de arsénico mediante lixiviación alcalina, a partir de una calcita obtenida por tostación con reducción carbotérmica de un mineral sulfurado de cobre, molibdeno y renio. Se busca obtener el arsénico remante en solución y minimizar posibles pérdidas de cobre, molibdeno y renio del sólido obtenido.

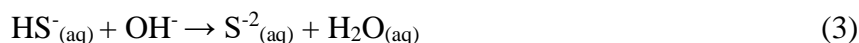
Inicialmente el mineral sulfurado se somete a reducción carbotérmica, donde la tostación con reducción carbotérmica utiliza un agente reductor (Carbón), en presencia de un agente desulfurizador (CaO) [1-2]. Para nuestro estudio se utilizó el CaO y el C a temperaturas de 400 °C, tiempos óptimo de tostación de 30 minutos y una relación molar estequiométrica de Re:CaO:C=1:1:1, son condiciones recomendadas por bibliografías previas. [3].

Por otro lado, la literatura muestra que la lixiviación de enargita con ácido sulfúrico y clorhídrico ha resultado ineficiente, así como también la lixiviación bacteriana y amoniacal. Sin embargo, se plantea que la enargita puede ser lixiviada en medio alcalino (NaHS/NaOH) a una temperatura alrededor de los 60°C, de manera selectiva, es decir, que el As se disuelve completamente dejando un residuo sólido de CuS o Cu₂S, [4-5].

En el presente trabajo se estudia un concentrado sulfurado tostado por reducción carbotérmica, donde la especie mineralógica del arsénico es la enargita (Cu₃AsS₄). Los agentes lixiviantes efectivos son el NaSH/NaOH, los cuales operan mediante las siguiente reaccione química (1):



La disociación de NaHS como un medio de lixiviación puede ser representada por la reacción (2) que se disocia para proporcionar ion sulfuro (S^{2-}) como se muestra en la reacción (3) en presencia de iones oxidrilos (OH^-)/(NaOH), [4].



PROCEDIIMIENTO EXPERIMENTAL - RESULTADOS – DISCUSIONES

Caracterización química de las muestras

Inicialmente el mineral sulfurado se somete a diferentes condiciones de tostación con reducción carbotérmica. Para nuestro estudio se selecciona la óptima condición de CaO y el C para la cual se obtiene la máxima recuperación de renio y molibdeno en presencia de arsénico. Las cuales fueron temperaturas de 400 °C, tiempos óptimo de tostación de 30 minutos y una relación molar estequiométrica de Re:CaO:C=1:1:1. Posteriormente, se diagramaron los ensayos de lixiviación en función de una serie de variables para las cuales se alcanzaban las máximas recuperación de renio y molibdeno en el sólido y la máxima extracción de arsénico en las soluciones lixiviadas. Es importante destacar que en el presente trabajo solo se detalla específicamente el comportamiento del arsénico para el cual se obtiene conjuntamente la máxima recuperación de renio y molibdeno en el sólido. Las condiciones planteadas son las siguientes:

1. Temperaturas de lixiviación de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C.
2. Relación de la concentración del agente lixivante (NaSH) con la temperatura: 100g/L_{Lixivante}/500g/l_{pulpa}, 200g/L_{Lixivante}/500g/l_{pulpa}.
3. Tiempos de lixiviación desde 1hr hasta 4 hrs.
4. Distintas relaciones de pulpa/agente lixivante de 200g/l_{Lixivante}/100g/l_{pulpa}, 200g/l_{Lixivante}/200g/l_{pulpa} y 200g/l_{Lixivante}/500g/l_{pulpa}.
5. Variaciones en la velocidad de agitación.

Variación de temperatura en el tiempo

Las condiciones evaluadas son: temperaturas de lixiviación de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C para tiempos de lixiviación desde 1 h hasta 4 h. Conjuntamente se evalúan en la gráfica la variación de la concentración del agente lixivante (NaSH) con la temperatura para el arsénico (Figura 1), las variaciones analizadas son dos expresadas en cada una de las gráficas: 100g/L_{Lixivante}/500g/l_{pulpa} (Sigla A), 200g/L_{Lixivante}/500g/l_{pulpa} (Sigla B).

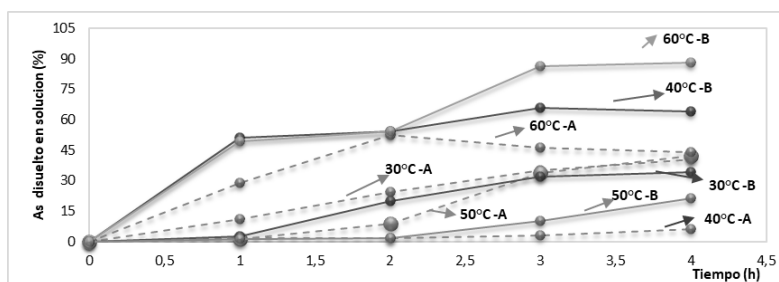


Figura 1. % As en solución lixiviada a diferentes temperaturas vs el tiempo de lixiviación.

Si se analiza detalladamente la gráfica (Figuras 1), puede observarse que para las temperaturas de 30°C, 40°C y 50°C para la condición, A: 100g/Lixiviante/500g/lpulpa y para B: 200g/Lixiviante/500g/lpulpa, se ve reflejado en una disminución en las concentraciones de la pulpa de los metales deseables. Sin embargo, para la temperatura de 60°C y específicamente la condición B se observa que la disolución casi completa del As en solución.

Variaciones de la relación sólido/líquido

Las variaciones de son las siguientes: 200g/Lixiviante/100g/lpulpa, 200g/Lixiviante/200g/lpulpa 200g/Lixiviante/500g/lpulpa, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2. Del gráfico obtenidos puede observarse que el arsénico presenta altos valores de disolución para las condiciones de temperatura de lixiviación 60°C y relación pulpa/agente lixiviante: 200g/Lixiviante/500g/lpulpa para un tiempo óptimo de residencia que existe entre la calcita y la solución lixiviante de 4 hrs.

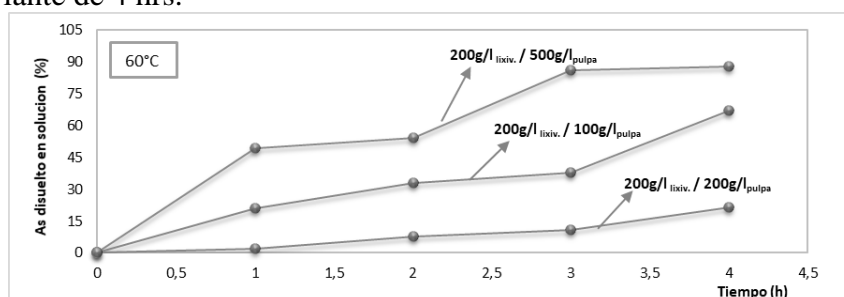


Figura 2. % As disuelto en solución a 60°C para diferentes relaciones de pulpa/agente lixiviante.

Resultados de análisis cinéticos

Para el caso de la lixiviación se considera que químicamente ocurren reacciones heterogéneas, donde son controladas por la velocidad de la reacción química propiamente tal o por la transferencia de masa de los diversos reactantes hacia la superficie de contacto de las dos fases. El primer criterio propone que cuando el control se da por la transferencia de masa, es representada gráficamente por la siguiente ecuación: $\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]$ en función del tiempo de lixiviación. El segundo criterio propone que cuando el control viene dado por la reacción química propiamente dicha, debe graficarse la siguiente ecuación $\left[1 - \left(\frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3}\right]$ en función del tiempo de lixiviación. Siendo α la fracción del sólido que no ha reaccionado para ambas ecuaciones, [4-5]. En función de los criterios expresados anteriormente se detallan a continuación los gráficos cinéticos obtenidos para las distintas condiciones de temperaturas de lixiviación (30°C, 40°C, 50°C y 60°C) y para una relación pulpa/agente lixiviante constante de 200g/Lixiviante/500g/lpulpa. Se muestran en la Figura 3 hasta la Figura 6.

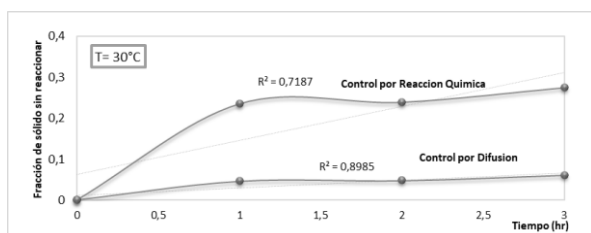


Figura 3. Análisis cinético de lixiviación alcalina para: 200g/Lixiviante/500g/lpulpa a 30°C.

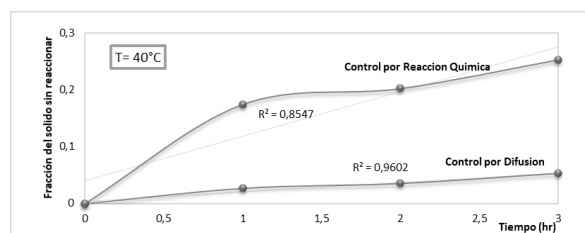


Figura 4. Análisis cinético de lixiviación alcalina para: 200g/Lixiviante/500g/lpulpa a 40°C.

Como se mencionó anteriormente, los procesos hidrometalúrgicos incluyen reacciones heterogéneas que incorporan fases sólidas, líquidas y gaseosas. Existen varias opciones para el comportamiento de un sólido en lixiviación, dependiendo de su naturaleza y pureza del mineral en estudio. Las reacciones heterogéneas son controladas por la velocidad de la reacción química propiamente tal o por la transferencia de masa de los diversos reactantes hacia la superficie de contacto de las dos fases, [4-5].

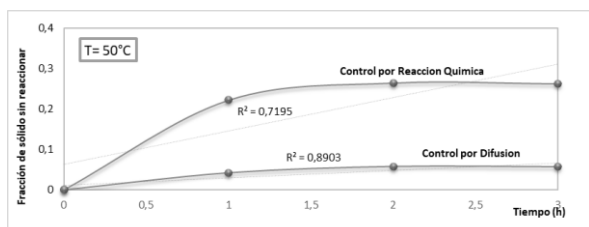


Figura 5. Análisis cinético de lixiviación alcalina para: 200g/Lixivante/500g/lpulpa a 50°C.

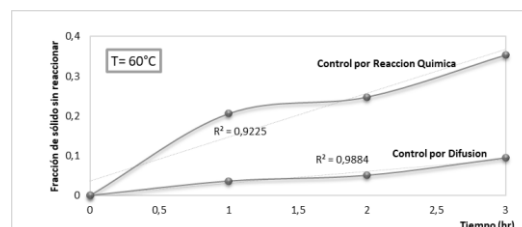


Figura 6. Análisis cinético de lixiviación alcalina: 200g/Lixivante/500g/l pulpa a 60°C.

Las Figuras 3 hasta la Figura 6 corresponden a ensayos realizados a temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C respectivamente. En las gráficas pertinentes se analiza los valores de los coeficientes de correlación, donde varían para el control por reacción química desde $R^2:0,7187$ a $R^2:0,9225$. Pero la regresión más destacable se encuentra en la Figura 6, conteniendo un valor de $R^2:0,9225$ para la condición de lixiviación de 60°C, 200g/Lixivante/500g/lpulpa y un tiempo de lixiviación de hasta 4h. En otro orden de cosas, en las mismas graficas citadas (Figura 3 hasta la 6) precedentemente se encuentran los valores de los coeficientes de correlación para el caso de control por transferencia de materia por difusión. Para ello los coeficientes de correlación varían desde $R^2: 0,8903$ a $R^2: 0,9884$. La regresión más destacable es de $R^2: 0,9884$ (Figura 6). Observando que para ambos mecanismos de control a medida que aumenta la temperatura mejora considerablemente la disolución del arsénico desde la pulpa hacia la solución, sin embargo, la etapa controlante definitivamente se ve reflejada mediante el mecanismo de control por difusión según lo refleja los datos obtenidos de las diferentes correlaciones matemáticas. Si se comparan los resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de ambos mecanismos de control, el que mejor ajuste presenta inclusive para cada una de las temperaturas estudiadas es mediante el control por difusión. Entonces se puede inferir que el tipo de cinética estudiada para el proceso de lixiviación alcalina, presenta un mecanismo de control donde la etapa controlante del proceso es mediante la transferencia de materia por difusión para el entorno de trabajo de 60°C y la condición de lixiviación de 200g/Lixivante/500g/lpulpa para un tiempo de lixiviación de 4h. Siendo coincidente con los valores encontrados de los parámetros óptimos operacionales de la lixiviación alcalina.

Concluyendo que los dos criterios analizados anteriormente indican que el proceso de lixiviación es controlado por la transferencia de materia desde la solución a la interfase sólido-líquido. Dado que, si la reacción química ocurre en forma rápida en la superficie, se genera un diferencial de la concentración entre la superficie de las partículas y su periferia, luego habrá una capa de espesor definido por las condiciones de agitación, en la cual ocurrirá este gradiente de concentración [4-5] obteniendo de esta manera la disolución y posterior migración del arsénico hacia la solución, viéndose favorecido por las condiciones del entorno de lixiviación y poder así controlar tanto el renio como el molibdeno no migren desde la pulpa hacia la solución lixivante.

Diagrama de Arrhenius para el proceso de lixiviación alcalina

La dependencia de constante cinética con la temperatura para la lixiviación alcalina se define mediante la ecuación de Arrhenius (Figura 7). Los procesos físicos tienen valores de E_a bajos, generalmente menores a 5 Kcal/mol. Las reacciones químicas, en cambio, normalmente tienen valores de E_a entre 10 y 25 Kcal/mol. El valor de la constante cinética k es la pendiente de la línea de tendencia de las Figura 3 hasta la Figura 6 para las diferentes temperaturas. Del segundo criterio seleccionado control por transferencia de materia; se observa que este valor es mayor para mayores temperaturas. En este caso, el valor numérico de la E_a para la reacción de lixiviación de arsénico a partir de la calcita lixiviada con NaSH/NaOH es de 1,315 Kcal/mol (Figura 7), por lo que se concluye que la reacción está controlada por la transferencia de materia.

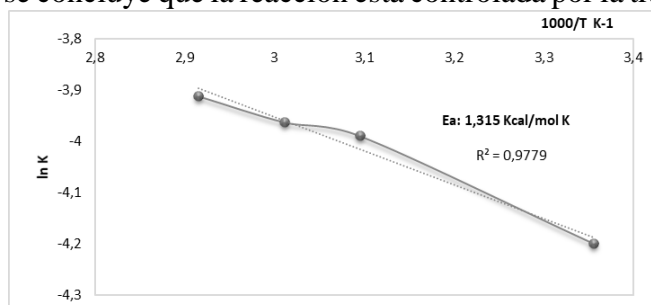


Figura 7. Diagrama de Arrhenius para la lixiviación alcalina para la calcita lixiviada.

CONCLUSIONES

A partir de las condiciones planteadas se concluye que se logra separar el arsénico de la calcita logrando obtener los metales deseables libres de impurezas.

La lixiviación alcalina es recomendable trabajar para las condiciones de pH superiores a 9. Se considera que el arsénico se encuentra en solución. Este comportamiento se corresponde a que el proceso de lixiviación en medio de bisulfuro de sodio (NaHS/NaOH), crea un ambiente reductor propicio para la remoción del arsénico de los concentrados de molibdeno y cobre. Por lo tanto, el mantenimiento de un pH elevado en alta región alcalina (superior a 9) impide la hidrólisis de los iones sulfuros y bisulfuros, y mantiene una alta concentración de iones sulfuros para disolver el arsénico de la calcita y de esta manera cumplir con el objetivo de nuestro trabajo. Las condiciones óptimas operacionales para la lixiviación alcalina son relación pulpa/agente lixivante: 200g/Lixivante/500g/Lpulpa para una temperatura de lixiviación de 60 °C y tiempo de lixiviación de 4 h. Se puede inferir que el tipo de cinética estudiada para el proceso de lixiviación alcalina, es representada por el mecanismo de núcleo sin reaccionar y el control del proceso en si es mediante el mecanismo de la transferencia de materia por difusión. Para el entorno de trabajo de 60°C y las condiciones de lixiviación de 200g/Lixivante/500g/Lpulpa para un tiempo de lixiviación de 4 h. Siendo coincidente con las operaciones óptimas de la lixiviación alcalina planteada al mineral estudiado. En este caso, el valor numérico de la E_a es de 1,31 Kcal/mol, por lo que se concluye que la reacción está controlada por la transferencia de materia.

REFERENCIAS

1. I. M. Orozco, V. L. Bazan, A. A. Diaz, R. F. Lara. Roasting of sulphide using carbothermal reduction. Revista DYNA, B. V. 198, 2016, 228-234. 2018.
2. D. Lovera, J. Núñez, P. Zegarra. Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante. Revista Inst. Investig. Fac. Minas Metal Cienc, Geogr. V 3, N° 5, 07-12. ISSN 1561-0888. 2000.

3. I. M. Orozco, V. L. Bazan, E. Brandaleze. Uso de procesos pirometalúrgicas para la obtención de renio. *Revista Materia*. B. V. 12007, ISSN 1517-7076. 2018.
4. W. Tongamp, Y. Takasaki, A. Shibayama . Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media. *Revista Hydrometallurgy Elsevier* B.V. 98, 213–218, 2009.
5. M.C. Ruiz, L. Grandon, R. Padilla. Selective arsenic removal from enargite by alkaline digestion and water leaching. *Revista Hydrometallurgy Elsevier* B.V 150, 20–26, 2014.

MODELADO DE LA LIXIVIACION DEL COBRE A PARTIR DE RAEE UTILIZANDO TECNICAS DE PROCESAMIENTO DE MINERALES MODELING THE LEACHING OF COPPER FROM RAEE USING MINERAL PROCESSING TECHNIQUES.

Orozco, I.¹, García L.¹, Salem, C.¹, Quiroga, V.¹, Gaspar, F.¹

¹Instituto de Investigaciones Mineras (IIM), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador General San Martín 1109 Oeste, 5400, Argentina.

iorozco@unsj.edu.ar

RESUMEN

El cobre es un metal que presenta infinitudes de usos y aplicaciones gracias a su alta conductividad, ductilidad y maleabilidad. Esto hace que el estudio de su extracción sea atractivo. La obtención del cobre generalmente se realiza desde compuestos mineralógicos. Pero, existe actualmente una corriente de desarrollo de nuevas tecnologías en los diferentes procesos de beneficios metalúrgicos para combinarlos con la obtención de cobre desde, por ejemplo, los residuos electrónicos (computadoras, celulares y muchos otros dispositivos tecnológicos en desuso).

El procesamiento del tratamiento de residuos es muy similar al empleado en los minerales: reducción de tamaño de partícula, separación, concentración de los elementos de interés y refinación. En este trabajo se plantea establecer una serie de procesos metalúrgicos que conforman las etapas para la obtención y recuperación de cobre, a partir de los residuos de tarjetas de circuitos integrados de los aparatos eléctricos y electrónicos. Conjuntamente, mediante métodos hidrometalúrgicos se determinará las condiciones óptimas para las cuales el cobre se disuelve selectivamente de los citados residuos.

Para lograr lixiviar el cobre se planteó procesos previos de reducción de tamaños y etapas de preconcentración como clasificación y separación de materiales. Reducción de tamaño de la porción con contenido metálica, tamizaje para la clasificación granulométrica del material. Separación magnética para obtener metales ferrosos de no ferrosos. Finalmente, lixiviación ácida con soluciones de ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y oxígeno a diferentes concentraciones. El procesamiento de estos residuos electrónicos presenta muchos beneficios ambientales, dado que permite recuperar elementos que vuelven al ciclo productivo. En base al análisis desarrollado anteriormente se plantea un estudio de variables utilizando el software Diseño-Expert seleccionando una región de operatividad para las variables de lixiviación. Con el fin de comparar los resultados obtenidos experimentalmente con un modelado por software prediciendo su comportamiento. Entonces se trabajó con selección de factores significativos se llevó a cabo mediante la utilización de un diseño factorial reducido. Las variables; temperaturas, concentración del agente lixivante y tiempos de lixiviación se optimizaron un diseño Box-Behnken ($R^2=0,95$).

Palabras Clave: procesamiento de minerales, hidrometalurgia, ambiente, reciclado.

ABSTRACT

Copper is a metal that has an infinite number of uses and applications thanks to its high conductivity, ductility and malleability. This makes the study of its extraction attractive. Copper is generally obtained from mineralogical compounds. However, there is currently a current of

development of new technologies in the different metallurgical beneficiation processes to combine them with the obtaining of copper from, for example, electronic waste (computers, cell phones and many other disused technological devices).

The waste treatment process is very similar to that used for minerals: particle size reduction, separation, concentration of the elements of interest and refining. In this work we propose to establish a series of metallurgical processes that make up the stages for obtaining and recovering copper from waste integrated circuit boards from electrical and electronic devices. In conjunction, by means of hydrometallurgical methods, the optimum conditions for which copper is selectively dissolved from the aforementioned waste will be determined.

In order to leach the copper, previous size reduction processes and preconcentration stages such as classification and separation of materials were proposed. Size reduction of the portion with metallic content, screening for the granulometric classification of the material. Magnetic separation to obtain ferrous and non-ferrous metals. Finally, acid leaching with solutions of sulfuric acid, hydrogen peroxide and oxygen at different concentrations. The processing of these electronic wastes has many environmental benefits, since it allows the recovery of elements that return to the productive cycle. Based on the analysis developed above, a study of variables is proposed using the Design-Expert software, selecting a region of operability for the leaching variables. In order to compare the experimentally obtained results with a software modelling predicting their behaviour. The selection of significant factors was carried out using a reduced factorial design. The variables; temperatures, concentration of the leaching agent and leaching times were optimized with a Box-Behnken design ($R^2=0.95$).

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

INTRODUCCIÓN

El cobre gracias a su alta conductividad, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado para fabricar cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos. Por otro lado, la obtención del cobre en el área de procesamiento de minerales generalmente se realiza desde compuestos mineralógicos dentro de la clasificación de sulfuros primarios. Pero, existe actualmente una corriente de desarrollo de nuevas tecnologías en los diferentes procesos de beneficios metalúrgicos para combinarlos con la obtención de cobre desde, por ejemplo, los residuos electrónicos (RAEE). [1].

Diferentes componentes eléctricos tales como semiconductores, resistores, condensadores, chip etc., son montados sobre las tarjetas e interconectados mediante soldadura de plomo y otros metales pesados. A pesar de la composición de la chatarra promedio fluctuante entre los distintos RAEE, más del 70% de su valor depende de su alto contenido en metales como el Cu, Ag, Au, Pd, Pt que se recuperan en procesos de fundición de metales, según sean sus composiciones [3].

El procesamiento de los RAEE es muy similar al empleado en los minerales: reducción de tamaño de partícula, separación, concentración de los elementos de interés y refinación [2, 4]. En este trabajo se muestra una serie de procesos metalúrgicos que conforman las etapas para la obtención y recuperación de cobre, a partir de los residuos de tarjetas de circuitos integrados (PCBs) de los aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Mediante métodos hidrometalúrgicos se determinará las condiciones óptimas para las cuales el cobre se disuelve selectivamente de los citados residuos. Para lograr lixiviar el cobre se plantean procesos previos de reducción de tamaños y etapas de preconcentración como clasificación y separación de materiales. Reducción de tamaño de la porción con contenido metálico, tamizaje para la clasificación granulométrica del material. Separación magnética para obtener metales ferrosos de no ferrosos. Finalmente, lixiviación ácida del PCBs con soluciones de $H_2SO_4-H_2O_2-O_2$. En base al

análisis desarrollado anteriormente se plantea un estudio de variables utilizando el software Diseño-Expert con el fin de comparar los resultados obtenidos experimentalmente con un modelado por software específicos, seleccionando una región de operatividad para las variables de lixiviación. De esta manera se logra disminuir pasos con procedimientos de laboratorios y poder predecir su comportamiento. Entonces se trabajó con selección de factores significativos se llevó a cabo mediante la utilización de un diseño factorial reducido.

PARTE EXPERIMENTAL

Tratamiento de las muestras

Las muestras estudiadas son provenientes de CPUs de computadoras en desuso, de ellas se utilizaron PCBs para la realización de los diferentes ensayos. Las mismas fueron separadas en tres grupos. El grupo 1 está compuesto por las placas de circuitos impresos con sus componentes eléctricos y electrónicos adheridos, el grupo 2 consiste en las mismas PCBs pero separadas de los componentes eléctricos y electrónicos, o lo que es lo mismo, está compuesto solamente por los sustratos o placas base y finalmente el grupo 3 está constituido sólo por los componentes eléctricos y electrónicos separados de las placas base.

La composición química se determinó realizando un ataque de la muestra mediante digestión con distintos ácidos 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.

Trituración y molienda

Inicialmente se aplicó la reducción de tamaño, donde se llevaron a un tamaño de 1x4 mm, logrando el tamaño para un rango recomendado previo al ingreso del molino. Se realizaron distintas operaciones de trituración en vía seca sobre los tres grupos mencionados (F1, F2 y F3) empleando una trituradora a cuchillas posteriormente se utilizó un molino de bolas obteniendo una mejor reducción de tamaño. Los productos de la trituración fueron sujetos a análisis por tamizado y también se realizaron análisis químicos de las distintas fracciones obtenidas. Para el análisis por tamizado se emplearon tamices ASTM N° 10, 30, 40 y 100, las muestras empleadas fueron obtenidas por mezcla y cuarteo. El peso de todas las muestras fue de 100 g, pesado en una balanza analítica con una precisión de 2 décimas. El tamizado se realizó hasta que el peso del plato del fondo se mantuvo constante.

Una vez obtenida las muestras tamizadas se realizó un examen visual con la ayuda de una lupa estereoscópica de las fracciones obtenidas para determinar en qué fracciones existía mayor contenido metálico y se separaron dichas fracciones en tres grupos, partículas mayores a 1 mm, partículas menores a 1 mm y mayores a 0,25 mm y partículas menores a 0,25 mm a las que luego se les realizó un análisis químico para determinar el contenido metálico de cada una mediante cuantificación por espectrometría de absorción atómica.

Separación magnética

A las fracciones granulométricas obtenidas de los grupos F1, F2 y F3 se les aplicó los procesos de separación magnética para obtener metales ferrosos de no ferrosos. Se tomó una muestra del grupo 2 y otra muestra del grupo 3 y luego de triturarlas se separó a cada muestra en tres fracciones: $F1 < 0,25 \text{ mm}$; $0,25 \text{ mm} < F2 < 0,5 \text{ mm}$ y $0,5 \text{ mm} < F3 < 1 \text{ mm}$.

Las tres fracciones de cada muestra fueron sometidas a una separación magnética por vía seca, empleando, en promedio un campo magnético variando de 60×10^6 a 65×10^6 T (Tesla). Se obtuvo luego, una fracción magnética y una no magnética. Las muestras fueron sujetas a análisis químico y se observaron con lupa estereoscópica. Los elementos analizados se eligieron de la siguiente manera: el cobre por ser el principal elemento de interés, el hierro y el níquel por ser los elementos magnéticos que se encuentran en las PCBs.

Lixiviación ácida

La lixiviación se llevó a cabo con el objetivo de disolver el cobre en medio ácido para velocidades de disolución rápidas aún a presiones de oxígeno bajas. Las muestras procesadas se lixiviaron con $H_2SO_4-H_2O_2$ en presencia de oxígeno. Las variables del proceso de lixiviación fueron: pH, temperatura, tiempos de lixiviación, relación de concentración de ácido sulfúrico/disolución del cobre y hierro, velocidad de agitación y variaciones en los flujos de oxígeno. Todas las variables permiten estudiar la óptima recuperación de cobre. Para la cuantificación del contenido de cobre en los licores de lixiviación, se utiliza la técnica de AA.

Aplicación de Modelado mediante el software Design-Expert

La lixiviación se llevó a cabo con el objetivo de disolver el cobre en medio ácido para diferentes parámetros de estudio. En base al análisis desarrollado anteriormente se plantea un estudio de variables utilizando el software Diseño-Expert seleccionando una región de operatividad para las variables de lixiviación obteniendo maximización de las condiciones.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Caracterización química de las muestras

La composición química de los grupos obtenidos F1, F2 y F3 se detalla en la Tabla 1. Cabe destacar que un 30% de las PCBs completas (sustrato + componentes eléctricos y electrónicos) consiste en cerámicos, 40% en plásticos y el 30% restante de metales.

Tabla 1. Contenido metálico en peso (%) de las muestras F1, F2 y F3.

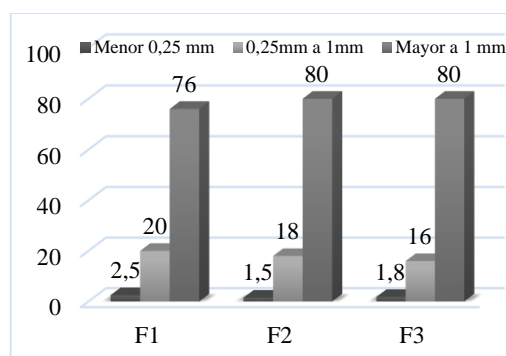
Grupo	Cu	Fe	Pb	Al	Zn	Sn	Ni	Mn	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
F1	23,83	2,40	3,39	0,90	0,05	7,61	0,52	0,01	0,30
F2	24,50	2,45	3,85	0,30	0,05	7,62	0,48	0,01	0,25
F3	21,81	1,95	3,67	2,59	0,05	7,65	0,73	0,01	0,30

Trituración y molienda

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos de los tres rangos granulométricos de las partículas mayores a 1 mm, partículas menores a 1 mm y mayores a 0,25 mm y partículas menores a 0,25 mm, obtenidos en función de las fracciones tamizadas tanto de F1, F2 y F3.

Se realizaron análisis químicos de las fracciones comprendidas entre 0,25 y 1 mm; mayor a 1 mm y menor a 0,25 mm para los grupos F1, F2 y F3, en el análisis químico se determinó sólo el contenido de cobre. El análisis se realizó sobre 10 g de cada fracción. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Grupo	Cu		
	≥ 1	0,25 a 1 mm	$\leq 0,25$
	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
F1	23,83	2,40	3,39
F2	24,50	2,45	3,85



F3	21,81	1,95	3,67
----	-------	------	------

Tabla 2. Contenido de Cobre en peso (%) de las muestras F1, F2 y F3.

Figura 1. Distribución comparativa por rangos granulométricos.

De cada uno de estudios abordados se observó una excelente separación entre metales, plásticos y cerámicos en las partículas menores a un milímetro (1 mm). Las partículas menores a 0,25 mm están constituidas principalmente por cerámicos, que son los más fáciles de triturar debido a su baja tenacidad. El contenido metálico de estas fracciones es despreciable. Cuando se trituró se obtuvo el mayor porcentaje de partículas (>70%) con diámetros por encima del milímetro (1 mm) para todos los grupos analizados. Y la separación metal/plástico no fue lograda extensivamente. El mayor contenido de cobre y de los metales restantes se observó en las fracciones superiores a 0,5 mm.

Lixiviación ácida

Se diagramaron los ensayos de lixiviación en función de una serie de variables, tales como:

1. Temperaturas de lixiviación de 30°C, 40°C, 60°C y 80°C.
2. Relación de la concentración del agente lixivante con la temperatura: 5% H₂SO₄, y 20% H₂SO₄ todas con un 2% H₂O₂.
3. Tiempos de lixiviación desde 1hr hasta 4 hrs.
4. Variaciones en la velocidad de agitación.

En la Figuras 3 y 4 se individualizan gráficamente los efectos obtenidos de los ensayos A y B. Si se analiza detalladamente las Figuras 2 y 3, puede observarse que para las temperaturas de 30°C, 40°C y 50°C para la condición, A: 5% H₂SO₄, con un 2% H₂O₂ para 400 rpm el cobre presentan migraciones desde la pulpa hacia la solución, logrando su disolución o remoción de los mismos cuantificando valores que no son superiores al 30%, esto se ve reflejado en una disminución en las concentraciones de la pulpa de los metales deseables. Sin embargo, para la temperatura de 60°C y específicamente la condición B: 20% H₂SO₄, con un 2% H₂O₂ a 600 rpm se observa que el cobre es removido y alcanza un valor de 95% en solución. Esto motiva y condiciona a seleccionar la última temperatura en estudio de 60°C y la relación agente lixivante/pulpa de 20% H₂SO₄, con un 2% H₂O₂ de la Figura 3 para 600 rpm.

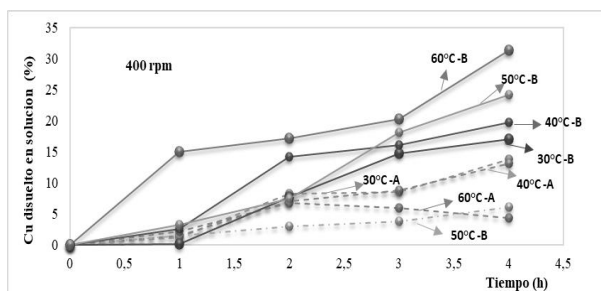


Figura 2. % Cu disuelto en solución a diferentes temperaturas en función del tiempo de lixiviación.

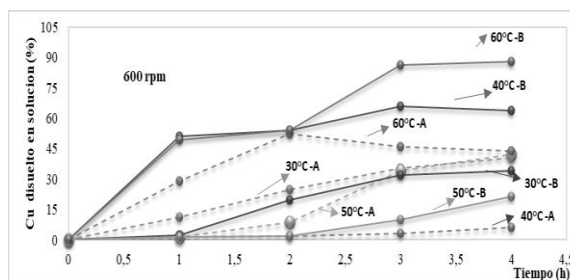


Figura 3. % Cu disuelto en solución a diferentes temperaturas en función del tiempo de lixiviación.

Aplicación de Modelado mediante el software Design-Expert

Entonces se trabajó con selección de factores significativos se llevó a cabo mediante la utilización de un diseño factorial reducido. Las variables se optimizaron un diseño Box-Behnken ($R^2=0,81$). La selección de factores significativos se realizó con datos obtenidos experimentalmente, son: temperaturas, tiempos de lixiviación, velocidad de agitación y relación pulpa/agente lixivante se observa que los factores significativos son temperaturas y

tiempos de lixiviación, con ambos parámetros se determinan cuáles serían los criterios de maximización.

Los criterios de optimización fueron maximizar la recuperación de cobre a diferentes temperaturas. En las Figuras 4 y 5, se detalla las recuperaciones obtenidas del renio y molibdeno frente a las variaciones de temperaturas para el proceso de lixiviación.

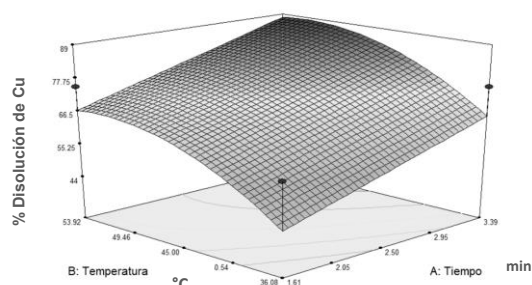


Figura 4. Gráficos 3D de superficie de respuesta maximizada en la disolución de Cobre.

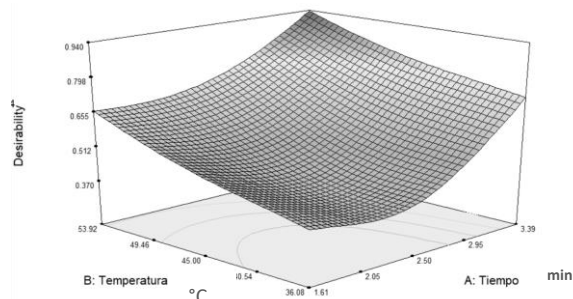


Figura 5. % Gráfico de deseabilidad para la respuesta estudiada

En la Figura 5, muestra el gráfico de deseabilidad para la respuesta estudiada donde se destaca que para obtener la mínima respuesta de máxima disolución para el cobre motivo por el cual, se concluye que las condiciones estudiadas por esta modelación son coincidentes con el diseño experimental desarrollado en el laboratorio para el proceso de lixiviación ácida. De los gráficos mostrados es destacable reflexionar que los mejores resultados para la lixiviación de cobre son para la condición B: 20% H_2SO_4 , con un 2% H_2O_2 , para una temperatura de lixiviación de $60^\circ C$ a 600 rpm se observa que el cobre es removido y alcanza un valor de 95% en solución.

CONCLUSIONES

Se logró separar el cobre, mediante cada una de las etapas de preconcentración estudiadas, del resto de los metales que constituyen los componentes de los residuos electrónicos principalmente el hierro y el níquel.

En las lixiviaciones estudiadas se muestra la disolución casi completa del cobre en solución para la condición B: 20% H_2SO_4 , con un 2% H_2O_2 , para una temperatura de lixiviación de $60^\circ C$ a 600 rpm se observa que el cobre es removido y alcanza un valor de 95% en solución. Logrando obtener muy buenas recuperaciones de cobre luego de aplicar lixiviación ácida.

Se concluye que las condiciones estudiadas por esta modelación son coincidentes con el diseño experimental desarrollado en el laboratorio para el proceso de lixiviación ácida.

REFERENCIAS

1. M. Vats y S. Singh. E-Waste characteristic and its disposal. *International Journal of Ecological Science and Environmental Engineering*, 1 vol. 2, 49-61. 2014.
2. H. M. Veit, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, J. A. Soares Tenório, C. F. Malfatti. 2006. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale.
3. M. P. Luda. Recycling of Printed Circuit Boards. *Integrated Waste Management*. Volume II. doi: ISBN 978-953-307-447-4. 2011.
4. J. Cui, & L. Zhang. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review *Journal of Hazardous Materials*. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228-256. 2008.

5. Diseño de experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. Segunda Edición Robert O. Kuehl. The University of Arizona, 2000.
6. Zeljko, K., Korac, M., & Ranitovic, M.. Hydrometallurgical Process for Extraction of Metals from Electronic Waste – Part II: Development of the Processes for the Recovery of Copper from Printed Circuit Boards (PCB). Serbia: Association of Metallurgical Engineers of Serbia. 2011.

PROCESAMIENTO DE UN MINERAL AURÍFERO CARBONOSO CON MODERADO PREG-ROBBING

PROCESSING OF A CARBONACEOUS GOLD ORE WITH MODERATE PREG-ROBBING

Meissl, R.J., Quinzano, V.A., Caroprese, M.A.

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de San Juan, Av. Lib. Gral. San Martín 1109 Oeste, 5400 San Juan, Argentina.
rmeissl@unsj.edu.ar

RESUMEN

Se preparó una muestra de minerales refractarios carbonosos de la zona de Gualcamayo, provincia de San Juan. El compósito fue molido pasante 100% 74 μm . El análisis químico fue: 4,20 g t⁻¹ Au, 1,3% C orgánico y 0,9% S.

Se efectuaron ensayos para determinar el preg-robbing potencial (PRP); el cual resultó 19,2%. Se realizaron diferentes test que incluyeron: cianuración directa, ioduración directa, carbón en lixiviación (CIL), flotación de la materia carbonosa seguida de cianuración de la cola y flotación de la materia carbonosa seguida de ioduración de la cola.

Las mejores recuperaciones de oro resultaron 80,1% y 70,3%, correspondiendo al CIL y a la flotación seguida de la ioduración de la cola, respectivamente.

Palabras Clave: oro, preg-robbing, procesamiento.

ABSTRACT

A sample of carbonaceous refractory minerals was prepared from the area of Gualcamayo, Province of San Juan. The composite was milled to 100% < 74 μm . The chemical assay was: 4.20 g t⁻¹ Au, 1.30% organic C and 0.91% S.

The potential preg-robbing (PRP) was tested, resulting in 19.2%.

Different tests were performed that included: direct cyanidation, direct iodination, carbon in leach (CIL), flotation of the carbonaceous matter followed by tail cyanidation and flotation of the carbonaceous matter followed by tail iodination.

The best gold recoveries were 80.1% and 70.3%, corresponding to CIL and flotation followed by tail iodination, respectively.

Keywords: gold, preg-robbing, processing.

INTRODUCCIÓN

Una de las causas de refractariedad de los minerales auríferos, a la lixiviación con NaCN, 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 la cianuración, debido a la adsorción del oro disuelto por algunos componentes de la mena. Aunque varios minerales pueden actuar como adsorbentes, el término fue atribuido principalmente a la presencia de la materia carbonosa [1].

Existe un método que permite determinar el preg-robbing potencial (PRP) y que ha demostrado ser eficaz para caracterizar el preg-robbing que se presenta en cualquier tipo de mineral [2, 3].

Los minerales que presentan preg-robbing pueden procesarse a nivel industrial por diferentes métodos [4], entre los cuales están la flotación de la materia carbonosa seguida de la lixiviación de las colas y el carbón en lixiviación (CIL). En los circuitos CIL ocurre simultáneamente la cianuración y la adsorción del oro en el carbón activado, resultando la adsorción del oro disuelto en este carbón más rápida que la que ocurre en el componente carbonoso del mineral.

Por otro lado, el cianuro es un reactivo de elevada toxicidad y su empleo es fuertemente cuestionado desde el punto de vista ambiental. Las soluciones de iodo-ioduro, presentan una toxicidad inferior a la del cianuro y por lo tanto resulta atractiva su evaluación como reactivos alternativos [5].

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Determinar el preg-robbing potencial; b) Evaluar la lixiviación de oro de un mineral carbonoso, empleando diferentes alternativas de tratamiento.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización de la muestra

La muestra se preparó compositando diferentes minerales carbonosos. Luego se secó, trituró y molió 100% -74 μm . Posteriormente, se cuarteó en porciones para caracterización, ensayos de preg-robbing potencial (PRP), de lixiviación directa, de carbón en lixiviación (CIL) y de flotación seguida de lixiviación de las colas.

Para caracterizar la muestra, se realizó análisis químico y difracción de rayos X.

Determinación de preg-robbing potencial

Los ensayos de PRP, se efectuaron por agitación con soluciones de 1 g l⁻¹ NaCN y con diferentes concentraciones iniciales de oro. Cada ensayo se realizó durante 24 horas, con una relación sólido/líquido de 1/2. Finalizado el ensayo, se determinó la concentración final de oro en la solución. Se graficó la concentración final de oro (verdadera) y la concentración final de oro si no hubiera preg-robbing (esperada) vs. la concentración inicial de oro en solución. Se linealizó la curva de concentración verdadera y se determinó la pendiente (m). El preg-robbing potencial (PRP), la extracción inferida (E_{inf} es la recuperación de oro que se obtendría sin preg-robbing) y la extracción verdadera (E) se calcularon como [2, 3]:

$$PRP(\%) = 100(1 - m) \quad (1)$$

$$E_{inf}(\%) = 100\left(\frac{c/m}{C}\right) \quad (2)$$

$$E(\%) = 100\left(\frac{c}{C}\right) \quad (3)$$

dónde: c = ley de oro recuperable con preg-robbing (g t⁻¹) y C = ley de oro de cabeza (g t⁻¹).

Test de lixiviación directa y carbón en lixiviación

Los ensayos de lixiviación directa se realizaron por agitación en frascos, con una relación sólido/líquido de 1/2, durante 72 horas, con soluciones de 1 g l⁻¹ NaCN y de 2 g l⁻¹ I₂ / 7 g l⁻¹ KI. El test CIL se efectuó por agitación frascos durante 72 horas, con una relación sólido/líquido de 1/2, una solución lixivante de 1 g l⁻¹ NaCN y 25 g l⁻¹ de C activado.

Concluidas las pruebas, se analizó oro en los sólidos y soluciones.

Test de flotación seguida de lixiviación de las colas

Los test de flotación de la materia carbonosa se realizaron con una celda de laboratorio Denver con 25% sólidos y con diferentes dosis de kerosene y MIBC (metil isobutil carbinol). Se

acondicionó la pulpa durante 1,5 min. con kerosene y luego 1 min. más con MIBC. Se flotó durante 6 min. con extracción a diferentes tiempos del concentrado.

Se lixiviaron por agitación en frascos las colas correspondientes al ensayo que arrojó mejor recuperación de la materia carbonosa. Se emplearon las mismas condiciones que la de los ensayos de lixiviación directa.

Concluidas las pruebas, se analizó oro en los sólidos y soluciones.

Soluciones y determinaciones analíticas

Las soluciones para cianuración se prepararon con NaCN e Ca(OH)_2 . Las soluciones de iodo/ioduro se prepararon con KI y I_2 bisublimado (PA). En el CIL se empleó un carbón activado comercial tailandés de corteza de coco.

El oro en solución iodurada y cianurada fue analizado por EAA (Shimadzu 700) 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.

La difracción se efectuó con un Difractómetro de Rayos X Shimadzu modelo 6100.

RESULTADOS

Caracterización de la muestra

El análisis químico de la muestra de cabeza se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico de la muestra de cabeza.

Muestra	Oro (g t^{-1})	C orgánico (%)	Azufre (%)
Cabeza	4,20	1,30%	0,91

Por difracción de rayos X, se determinó la presencia de Cuarzo (SiO_2), Berlinita (AlPO_4), Grafito (C), Birnesita ($(\text{Na})_{0,5}(\text{Mn})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), Calcita (CaCO_3), Pirita (FeS_2) y Illita ($\text{K}_{0,65}\text{Al}_2\text{O}[\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{3,35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$).

Determinación de preg-robbing potencial

En la Figura 1 se muestra la concentración verdadera y esperada de oro en función de su concentración inicial. De la figura se obtuvo la pendiente y aplicando las ecuaciones 1, 2 y 3, se calcularon PRP, Einf y E (Tabla 2).

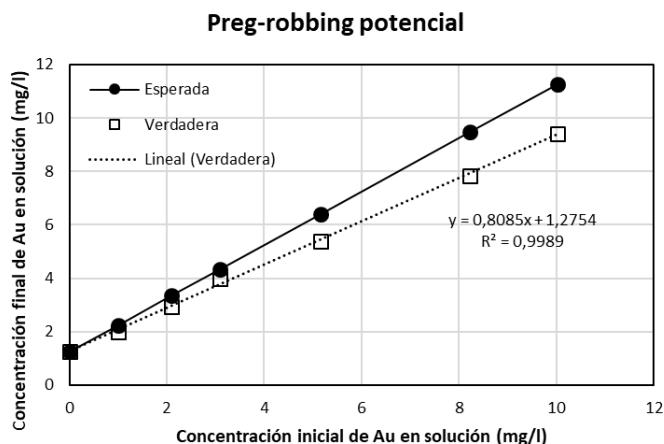


Tabla 2. Preg-robbing potencial y extracciones inferida y verdadera.

Pendiente	0,8085
PRP (%)	19,15
Einf (%)	73,62
E (%)	59,52

Figura 1. Concentración verdadera y esperada de Au

vs. concentración inicial de Au.

Carbón en lixiviación y de lixiviación directa

Los resultados de las lixiviaciones directas y del CIL se presentan en las Tablas 3 y 4, respectivamente.

Tabla 3. Resultados de la lixiviación directa.

Producto	Distr. Peso (%)	Cianuración			Ioduración		
		Au (g t ⁻¹)	Distr. Au (%)	Cons. NaCN (kg t ⁻¹)	Au (g t ⁻¹)	Distr. Au (%)	Cons. I ₂ (kg t ⁻¹)
Solución	66,66	3,62	<u>59,49</u>	1,62	4,12	<u>64,12</u>	1,41
Residuo	33,33	4,93	40,51		4,61	35,88	
Cabeza Calculada	100	4,06	100		4,28	100	

Tabla 4. Resultados CIL.

Producto	Peso (g)	Au (g t ⁻¹)	Peso Au (mg)	Distr. Au (%)	Cons. NaCN (kg t ⁻¹)
Solución	2000,0	<0,01	0,00	0,00	1,92
Residuo	999,0	0,85	0,849	19,90	
Carbón activado	50,2	68,10	3,419	<u>80,10</u>	
Cabeza Calculada		4,27	4,268	100,00	

Flotación seguida de lixiviación de las colas

La recuperación de C orgánico vs. tiempo, para 500 g t⁻¹ de kerosene y diferentes concentraciones de MIBC, se presenta en la Figura 2. Los ensayos realizados con 250 g t⁻¹ de kerosene y las mismas concentraciones de MIBC, resultaron en menores recuperaciones de materia carbonosa.

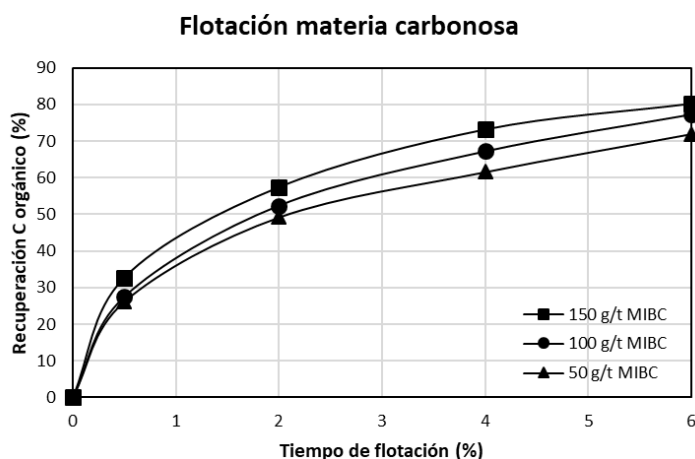


Figura 2. Recuperación de C orgánico vs. tiempo, para diferentes dosis de MIBC. Concentración de kerosene: 500 g t⁻¹.

La Tabla 5 presenta los resultados de la flotación que mostró mayor recuperación de la materia carbonosa. Las extracciones de oro correspondientes a las lixiviaciones de la cola de la flotación con NaCN y soluciones de I₂/KI se muestran en la Tabla 6. En la Tabla 7 se observan las recuperaciones finales considerando los procesos conjuntos flotación-lixivación de colas.

Tabla 5. Resultados de la flotación de la materia carbonosa para 500 g t⁻¹ de kerosene y 150 g t⁻¹ de MIBC.

Producto	Distr. Peso (%)	Corg (%)	Distr. Corg (%)	Au (g t ⁻¹)	Distr. Au (%)
Concentrado	30,60	3,60	<u>80,27</u>	1,50	11,09
Cola	69,40	0,39	19,73	5,30	<u>88,91</u>
Cabeza Calculada	100	1,37	100	4,14	100

Tabla 6. Resultados de las lixiviaciones de la cola con con NaCN y soluciones de I₂/KI.

Producto	Distr. Peso (%)	Cianuración			Ioduración		
		Au (g t ⁻¹)	Distr. Au (%)	Cons. NaCN (kg t ⁻¹)	Au (g t ⁻¹)	Distr. Au (%)	Cons. I ₂ (kg t ⁻¹)
Solución	66,66	6,06	<u>77,20</u>	1,70	6,42	<u>79,02</u>	1,21
Residuo	33,33	3,58	22,80		3,41	20,98	
Cola Calculada	100	5,23	100		5,42	100	

Tabla 7. Recuperaciones finales.

Proceso	Recuperación final (%)
Flotación - Cianuración colas	68,64
Flotación - Ioduración colas	70,25

DISCUSIÓN

Se recuperó 59,5% Au en la cianuración directa y 64,1% Au en la ioduración directa (Tabla 3), en tanto en el CIL fue 80,1% (Tabla 4).

La diferencia entre las extracciones oro en el CIL (Tabla 4) y en la cianuración directa (Tabla 3) resultó 20,6%, cercana al PRP determinado que fue 19,2% (Tabla 2).

Los test de flotación de la materia carbonosa mostraron que al aumentar la dosificación de kerosene y MIBC, se incrementaron las recuperaciones. Por ej. para 500 g t⁻¹ de kerosene (Figura 2), las recuperaciones de materia carbonosa aumentaron de a 72,0% a 80,3%, cuando se pasó de 50 g t⁻¹ a 150 g t⁻¹ de MIBC. Esto se puede atribuir que para la menor concentración de MIBC, la cantidad del espumante es baja no se forman burbujas finas y espuma estable. Para mayores concentraciones de MIBC, disminuye el tamaño de la burbuja, la colisión y adhesión entre burbujas y las partículas aumenta y se produce un aumento de recuperación [6].

La recuperación de oro en la cola de la flotación con 500 g t⁻¹ y 150 g t⁻¹ de MIBC fue 88,9% (Tabla 5). Las lixiviaciones de esta cola, resultaron en extracciones de 77,2% Au y 79,0% Au, para la cianuración y ioduración, respectivamente (Tabla 6). Las recuperaciones finales (Tabla 7) alcanzaron 68,6% Au (flotación-cianuración de la cola) y 70,3% Au (flotación-ioduración de la cola).

Las diferencias entre las extracciones de oro de las lixiviaciones directas (59,5% vs. 64,1%) y de las colas de flotación (77,2% vs. 79,0%) con NaCN y I₂/KI, muestra cierta ventaja de emplear soluciones ioduradas en el tratamiento de muestras con preg-robbing. Esta puede deberse a que el I₂ se adsorbe en la materia carbonosa inhibiendo parcialmente el preg-robbing [7].

Se aprecia que en la cianuración de las colas se obtuvo una mayor extracción de oro que en la cianuración directa (77,2% vs. 59,9%); lo mismo se observó para la ioduración (79,0% vs. 64,1%). Por lo tanto, las colas podrían tener un preg-robbing menor que la muestra de cabeza, concordante con un menor contenido de C orgánico. Las colas poseen 0,39% C orgánico (Tabla 5) frente a 1,30% que contiene la cabeza (Tabla 1).

Los consumos de NaCN variaron entre 1,62 kg t⁻¹ y 1,92 kg t⁻¹ para la cianuración directa y el CIL, respectivamente. Los consumos de I₂ resultaron entre 1,21 kg t⁻¹ y 1,41 kg t⁻¹ para la ioduración directa y de las colas de flotación, respectivamente.

El cierre metalúrgico de los test se considera satisfactorio ya que las cabezas calculadas de oro y C orgánico resultaron similares a las analizadas (comparar las cabezas calculadas de las Tablas 3, 4 y 5; con las analizadas de Tabla 1).

CONCLUSIONES

Se obtuvo para la muestra un preg-robbing potencial de 19,2%. Este valor es similar a la diferencia entre las extracciones oro en el CIL y en la cianuración directa, que resultó 20,6%

Las recuperaciones de oro obtenidas en los test de flotación de la materia carbonosa seguidos de lixiviación de las colas, fueron mayores a las obtenidas en las lixiviaciones directas. Esto puede deberse a que las colas tuvieron un menor contenido de C orgánico, que fue 0,39%, frente a 1,3% de la cabeza.

Las lixiviaciones con I₂/KI tuvieron extracciones ligeramente mayores que con NaCN, lo cual podría atribuirse a que el I₂ se adsorbe sobre la materia carbonosa reduciendo el preg-robbing. Las mejores recuperaciones de oro resultaron 80,1% y 70,3%, correspondiendo al CIL y a la flotación seguida de la ioduración de la cola, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICITCA (UNSJ) por el financiamiento parcial de este trabajo.

REFERENCIAS

1. J. Marsden, I. House. The chemistry of gold extraction. Ed. Ellis Horwood Series. Nueva York, 60-71, 1990.
2. P.A. Schmitz, S. Duyvesteyn, W.P. Johnson, L. Enloe., J. McMullen. Adsorption of aurocyanide complexes onto carbonaceous matter from preg-robbing Goldstrike ore. Hydrometallurgy, 61, 121–135, 2001.
3. W.R. Goodall, J.D. Leatham. Scales PJ. New method for determination of preg-robbing in gold ores, Minerals Engineering, 18, 1135-1141, 2005.
4. P.M. Afenya. "Treatment of carbonaceous refractory gold ores". Minerals Engineering, 4, 1043-1055, 1991.
5. M. Göknelma, 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. S. Lee, C.E. Gibson, A. Ghahreman. Flotation of carbonaceous matter from a double refractory gold ore: The effect of MIBC on flotation performance and kinetics". Minerals, 11, 1021, 2021.

7. 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), 29-40, 2016.

SÍNTESIS DE FORSTERITA Y ESPINELA DE ALUMINATO DE MAGNESIO Y EXTRACCIÓN DE PLATA MEDIANTE LA CALCINACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SILICIO DE PANELES SOLARES FOTOVOLTAICOS DESCARTADOS CON BISCHOFITA

FORSTERITE AND MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL SYNTHESIS AND SILVER EXTRACTION BY CALCINATION OF SILICON SOLAR CELL FROM DISCARDED SOLAR PV PANELS WITH BISCHOFITE

Ramos I. D. E. ^{1*}, Orosco P. R. ¹, Barrios O. C. ², Paéz Jerez A. L. ¹, Ling Sham E. ³, Tesio A. Y. ¹

¹CIDMEJu-Universidad Nacional de Jujuy, Juan A. Rojas esq. San Martín, 4612 Palpalá, Jujuy, Argentina.

²INTEQUI-Universidad Nacional de San Luis, A. Brown 1455, 5700 San Luis, San Luis, Argentina.

³INIQUI-Universidad Nacional de Salta, Buenos Aires 177, 4400 Salta, Salta, Argentina.

*Contacto ezramos@cidmeju.unju.edu.ar

RESUMEN

Se desarrolló un proceso pirometalúrgico novedoso para la recuperación de silicio, aluminio y plata de una celda solar de silicio. El objetivo de este trabajo fue producir forsterita (Mg_2SiO_4) y espinela de aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), y extraer plata por calcinación de la celda solar de silicio con bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Se llevaron a cabo ensayos isotérmicos y no isotérmicos en aire. Los reactivos, productos y residuos sólidos de calcinación se caracterizaron por espectrometría de absorción atómica (AAS), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS). Los resultados experimentales mostraron que korshunovskita ($Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$) se genera a 260°C durante 60 min. A 500 °C y un tiempo de reacción de 15 min se empieza a producir forsterita y espinela de aluminato de magnesio. La extracción de plata en forma de cloruro de plata ($AgCl$) comienza a 500°C y un período de 120 min.

Palabras Clave: reciclaje; paneles solares fotovoltaicos descartados; cerámicos; plata; pirometalurgia.

ABSTRACT

A novel pyrometallurgical process for the recovery of silicon, aluminum and silver from the silicon solar cell was developed. The aim of this work was to produce forsterite (Mg_2SiO_4) and magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$), and extract silver by calcination of the silicon solar cell with bischofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Isothermal and non-isothermal assays were carried out in air atmosphere. The reagents, products, and calcination solid residues were characterized by atomic absorption spectrometry (AAS), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS). The experimental results showed that korshunovskite ($Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$) is generated at 260°C for 60 min. At 500 °C for 15 min forsterite and magnesium aluminate spinel start to be produced. The extraction of silver in form of silver chloride ($AgCl$) begins at 500 °C for 120 min.

Keywords: recycling; discarded solar PV panels; ceramics; silver; pyrometallurgy

INTRODUCCIÓN

Los paneles solares fotovoltaicos son dispositivos que convierten directamente la luz solar en electricidad. Estos paneles consisten básicamente en una serie de células fotovoltaicas individuales conectadas entre sí para producir electricidad al voltaje deseado. [1, 2]. El material más común para la construcción de paneles solares es el silicio, que tiene propiedades semiconductoras [3, 4].

Se espera que la demanda de paneles solares crezca en los próximos años. En 2020, la capacidad solar acumulada global alcanzó los 707 GW y se espera que alcance los 996 GW en 2025. Se estima que los paneles solares cubrirán el 16 % de la demanda mundial de energía y reducirán el 50 % de las emisiones de carbono en el mundo [5].

A pesar de los beneficios de utilizar energías renovables, el incremento en la demanda de paneles solares hizo que el volumen de paneles desechados aumentara significativamente alcanzando las 250.000 toneladas en el año 2016. Para el año 2030, se prevé que el volumen de paneles descartados alcance los 1,7 millones de toneladas [6].

Hoy en día, los paneles descartados son arrojados en vertederos, lo que provocará daños ambientales en el futuro. Con el tiempo, las sustancias tóxicas presentes en los paneles se liberan en el aire, la tierra y el agua, causando daños a la salud de los seres vivos [7].

El reciclaje es un proceso que puede prevenir los problemas de contaminación y además recuperar los materiales valiosos contenidos en estos dispositivos. La implementación del proceso de reciclaje conduciría a reducir la demanda de energía y el uso de recursos naturales que son requeridos para la fabricación de los paneles solares.

A pesar de los diferentes procesos de reciclaje que se desarrollaron hasta el momento, la recuperación de materiales de los paneles solo es un 10 % de la producción total. Esto se debe principalmente a los altos costos, la baja eficiencia en la extracción de algunos metales y la generación de residuos. [8-10].

En los últimos años, el proceso pirometalúrgico de cloración se ha utilizado con éxito en la extracción de metales de minerales y residuos electrónicos y en la síntesis de materiales cerámicos tales como la cordierita y la forsterita [11-15]. Estas características lo hacen apto para ser usado en el reciclado de paneles solares descartados.

En este trabajo se investigó la cloración de las celdas de los paneles solares fotovoltaicos usando bischofita como reactivo con el fin de recuperar cuantitativamente la plata contenida en ellas y sintetizar forsterita y espinela de aluminato de magnesio, materiales cerámicos ampliamente utilizados en la industria electrónica y refractaria.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó como materia prima una celda solar de silicio proveniente de un panel solar fotovoltaico policristalino provisto por Jujuy Energía y Minería Sociedad del Estado (JEMSE). El reactivo sólido empleado fue bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) marca Biopack. El panel solar fotovoltaico se desmontó usando una máquina de corte para separar la celda solar de silicio y su cubierta de vidrio, el marco de aluminio, las uniones y conectores, y los contactos metálicos. Luego, la celda solar de silicio recubierta con el protector vidrio se sometió a un tratamiento térmico en aire a 400 °C durante 120 min para descomponer el aglutinante EVA y separar la celda solar de silicio del vidrio. La composición química de la celda solar de silicio obtenida se muestra en Tabla 1. Las fases cristalinas presentes en la celda solar se muestran en la Figura 1.

Tabla 1. Composición porcentual de la celda solar (%p/p)

Elemento	Si	Al	Ag
Contenido	95,143%	4,831%	0,015%

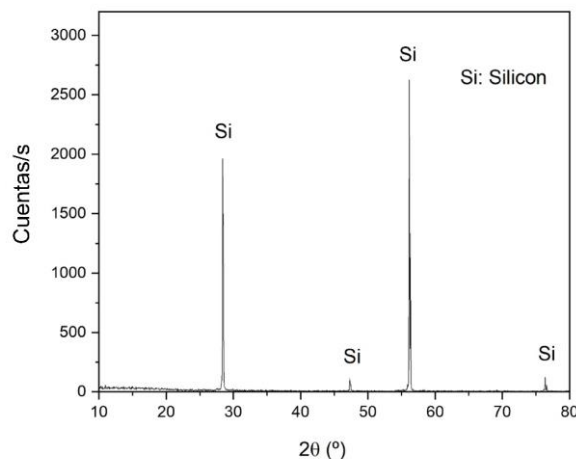


Figura 1. Patrón XRD de la celda solar de silicio

Preparación de la muestra

Se mezcló la celda de silicio con la bischofita en un mortero de ágata durante 10 min hasta obtener una mezcla homogénea, que se identificó como M. Las proporciones en masa de materia prima y reactivo fueron 7% de celda solar de silicio y 93% de bischofita. Esta relación se seleccionó teniendo en cuenta la reacción de síntesis de forsterita.

Procedimiento experimental

Se realizaron ensayos de calcinación en un reactor de flujo pistón utilizando 1 gramo de muestra y un caudal de 200 ml/min de aire. En el caso de la calcinación no isotérmica, las muestras se calcinaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C. Se registró el cambio de masa en función de la temperatura. En cuanto a la calcinación isotérmica, las muestras se colocaron dentro del reactor y se calcinaron a una velocidad de 5 °C/min en corriente aire hasta llegar a la temperatura de trabajo. Las muestras se mantuvieron en la atmósfera de aire durante el tiempo de reacción y luego se retiró el residuo de calcinación generado, enfriándolo a temperatura ambiente. Los ensayos isotérmicos se realizaron entre 160 y 900 °C, y con tiempos de reacción entre 15 y 120 min.

Disolución y separación de cloruro de plata

Se pesaron 35,84 g de NH_4Cl y 26,8 g de NaOH en matraces volumétricos de 100 ml y se agregó 20 ml de agua destilada para preparar soluciones de NH_4Cl 3 M y NaOH 3 M.

Posteriormente, el residuo de calcinación generado se colocó en un tubo Falcon de 50 ml y se le añadieron 15 ml de NH_4Cl y NaOH . Luego, la mezcla obtenida se dejó reposar durante 24 h bajo campana.

Lavado y filtración

Para separar el residuo sólido de las soluciones de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ y NaCl producidas, la mezcla líquido-sólido del tubo Falcon se lavó y filtró con agua destilada. Luego, el residuo sólido se secó en una estufa a 100 °C. El lixiviado obtenido se colocó en un agitador magnético a 50 °C durante 10 min bajo campana para eliminar el $\text{NH}_3(\text{g})$ y producir AgCl . Posteriormente, la mezcla líquido-sólido obtenida se sometió a lavado y filtración con agua destilada para separar el cloruro de plata del cloruro de sodio. Finalmente, el cloruro de plata se cristalizó en la estufa a 100 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos de calcinación no isotérmicos en corriente de aire se realizaron con el fin de evaluar las transformaciones de fase producidas durante el tratamiento térmico de M.

La curva termogravimétrica en flujo de aire presentó siete zonas de cambio de masa como se muestra en la Figura 2.

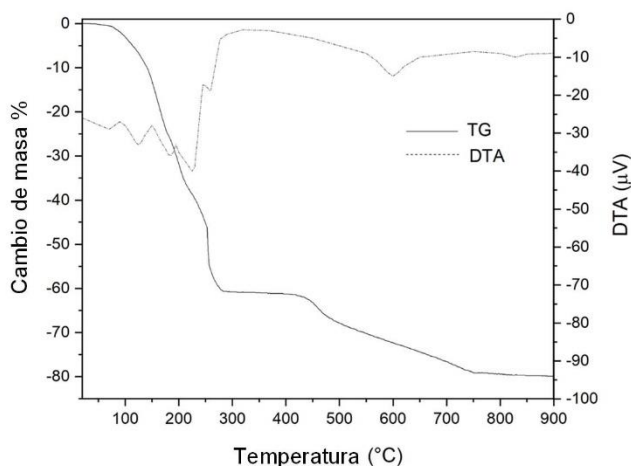


Figura 2. Curvas TG y DTA de la muestra M calcinada en aire

Para identificar los eventos que ocurren en cada una de estas zonas, se realizaron ensayos de calcinación isotérmica a diferentes temperaturas durante 15 min. Los residuos de calcinación que se produjeron se sometieron luego a un proceso de lavado y filtración con etanol. Posteriormente, los residuos sólidos y los productos lixiviados obtenidos se secaron en una estufa a 100 °C. Los residuos de calcinación sin tratar y los sólidos cristalizados provenientes de los productos lixiviados se analizaron mediante difracción de rayos X.

La Tabla 2 muestra un resumen de las fases identificadas en cada región de cambio de masa en atmósfera aire.

Tabla 2. Fases identificadas por DRX a diferentes temperaturas por 15 min durante la calcinación de la muestra M en aire

Temperatura	185 °C	260 °C	500 °C	600 °C	800 °C	900 °C
MgCl₂.6H₂O	X	X	X	X	X	X
MgCl₂.4H₂O						
MgCl₂.2H₂O	X					
MgCl₂.H₂O	X					
MgClOH	X	X				
Mg₂(OH)₃Cl.4H₂O		X	X	X	X	X
Mg₂SiO₄			X			
MgAl₂O₄			X	X	X	X
MgO				X	X	X
Si				X	X	X
Ag					X	X
AgCl					X	X

Analizando el termograma y las fases presentes en cada región de cambio de masa se puede inferir que:

El agua adsorbida físicamente en la superficie de M se elimina en la primera región de pérdida de masa (20-80 °C). En las siguientes regiones de cambio de masa, entre 80 y 253 °C, ocurre la deshidratación y la hidrólisis parcial de la bischofita. Esto se confirma por la aparición de las fases $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot H_2O$ y $MgClOH$.

En la quinta zona de cambio de masa, entre 253 y 282 °C, se produce la hidrólisis total de $MgCl_2 \cdot H_2O$ y la generación de korshunovskita ($Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$) a partir de la bischofita que no reaccionó a bajas temperaturas. La generación de korshunovskita se produce a través de la oxidación de la bischofita y la descomposición de productos intermedios.

En la sexta zona de cambio de masa, entre 439 y 751 °C, se produce la síntesis de forsterita y espinela de aluminato de magnesio, así como la formación de periclasa.

La séptima zona de cambio de masa, entre 751 y 900 °C, muestra un cambio de masa en el termograma debido a la cloración de la plata y la generación de periclasa. La plata reacciona con HCl y O_2 para formar $AgCl$ y vapor de agua. Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de $AgCl$ y korshunovskita en esta región. Esto indica que se sigue generando HCl por la descomposición de la korshunovskita, que se utiliza para clorar la plata de la celda.

Análisis de plata en los licores lixiviados con NH_4Cl y $NaOH$

Los resultados del análisis de plata por AAS en los licores lixiviados—que provienen de la lixiviación de los residuos sólidos de calcinación a diferentes temperaturas y un tiempo de reacción de 120 min, se muestran en Figura 3.

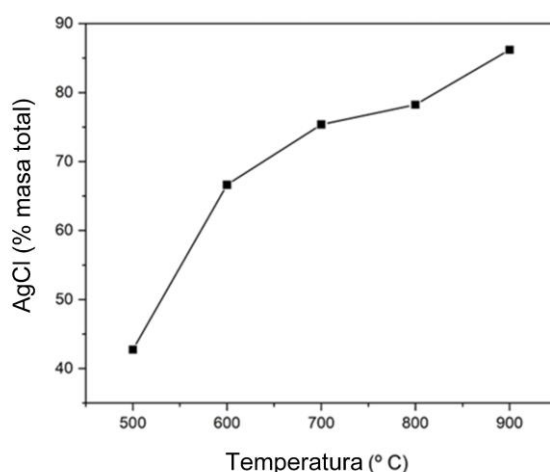


Figura 3. Contenido de $AgCl$ recuperada en los licores lixiviados con NH_4Cl y $NaOH$ de la muestra M calcinada en aire a diferentes temperaturas

La curva muestra que la plata comienza a ser extraída de la celda de silicio a alrededor de 500 °C. En el rango de temperatura entre 500 y 600 °C se puede notar que se produce un aumento considerable en la extracción de plata. Esto puede deberse a las altas concentraciones de $HCl(g)$ producidas por la descomposición de la korshunovskita. A 900 °C se logró una recuperación cuantitativa de plata, logrando un grado de extracción del 86,19 %.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales mostraron que la calcinación en aire de la celda solar de silicio con bischofita es un método eficiente para la extracción de plata de la celda y la síntesis de forsterita y espinela de aluminato de magnesio a temperaturas moderadas.

La plata en forma de AgCl se recupera de la celda de silicio en el rango de temperatura entre 500 y 900 °C después de disolverse completamente en las soluciones de NH₄Cl y NaOH. A 900 °C y un tiempo de reacción de 120 min, el grado de extracción de Ag fue de aproximadamente el 86,19%.

La forsterita y la espinela de aluminato de magnesio se producen en atmósfera de aire a 500 °C y períodos de reacción de 15 a 60 min.

La korshunovskita se genera entre 260 y 900 °C para todos los períodos de reacción estudiados. Las condiciones de calcinación más favorables para la síntesis de forsterita y espinela de aluminato de magnesio son 500 °C y un tiempo de reacción de 60 min, y para la extracción de plata de la célula de silicio son 900 °C y un período de 120 min.

REFERENCIAS

1. M. I. Inamuddin, R. B. Ahamed, R. Mashallah (2021), *Fundamentals of Solar Cell Design*. John Wiley & Sons, New Jersey.
2. C. J. Cleveland (2004), *Encyclopedia of Energy: Gl-Ma*. Elsevier Academic Press, Amsterdam.
3. U. Desideri, F. Asdrubali (2018) *Handbook of Energy Efficiency in Buildings: A Life Cycle Approach*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
4. R. Islam, F. Rahman, W. Xu (2016) *Advances in Solar Photovoltaic Power Plants*. Springer, Gewerbestrasse.
5. Y. A. Jieb, E. Hossain (2022) *Photovoltaic Systems: Fundamentals and Applications*. Springer Nature, London,
6. B. Voth (2021) *Debate as Global Pedagogy: Rwanda Rising*. Rowman & Littlefield, Washington DC.
7. A. Gok (2020) *Reliability and Ecological Aspects of Photovoltaic Modules*. BoD – Books on Demand, Hamburg.
8. B. Zaidi (2018) *A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules*". IntechOpen Limited, London.
9. Y. Xu, J. Li, Q. Tan, A. L. Peters, C. Yang (2018) Global status of recycling waste solar panels: A review. *Waste Management*, 75:450-458.
10. R. Deng, N. L. Chang, Z. Ouyang, Ch. M. Chong (2019) A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109:532–550.
11. L. I. Barbosa, G. Valente, R. P. Orosco and J. A. González (2014) Lithium extraction from β -spodumene through chlorine gas chlorination. *Minerals Engineering*, 56:29–34.
12. P. Orosco, O. Barrios and M. Ojeda (2019) Extraction of Potassium from Microcline by Chlorination. *Minerals* 9, 295.
13. P. Orosco, M. del C. Ruiz and J. González (2014) Synthesis of cordierite by dolomite and kaolinitic clay chlorination. Study of the phase transformations and reaction mechanism. *Powder Technology*, 267:111-118.
14. P. Orosco, L. Barbosa, M. del C. Ruiz (2016) Synthesis of forsterite by periclase and silica gel chlorination". *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14:252-259.
15. R. P. Orosco, M. del C. Ruiz, M. W. Ojeda, J. A. González and L. I. Barbosa (2018) Thermogravimetric study of forsterite synthesis by hydromagnesite and silica gel chlorination. *Silicon* 10.

RECICLAJE DEL ALUMINIO PROVENIENTE DE LAS BATERÍAS DE ION-LITIO AGOTADAS PARA LA SÍNTESIS DE $MgAl_2O_4$

RECYCLING OF THE ALUMINUM FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES FOR THE SYNTHESIS OF $MgAl_2O_4$

Barrios, O.^{1/2}, Ramos, I.³, Barbosa, L.^{1/2}, Orosco P.³

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), A. Brown 1455, San Luis, D5700, Argentina

²Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (FQBF), UNSL, Ejercito de los Andes 950, San Luis, D5700, Argentina.

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Materiales Avanzados en Acumulación de Energía (CIDMEJu), Av. Martijena s/n, Jujuy, Y4612, Argentina.

Contacto: orianabarrios2511@gmail.com

RESUMEN

La creciente demanda mundial de baterías de ion litio (LIB) y su vida útil relativamente corta, ha traído como consecuencia una gran acumulación de baterías desechadas cuya disposición inadecuada puede afectar negativamente al medioambiente y a la salud humana. Una gestión adecuada de las mismas involucra la recolección, clasificación y reciclaje de las LIB agotadas (SLIB). El reciclaje del material catódico de las SLIB ha sido extensamente estudiado. Sin embargo, pocas investigaciones se enfocan en el reciclaje de las láminas de aluminio (Al). Estas láminas se usan en el cátodo de las SLIB como soporte del material catódico y funcionan como colectores de corriente. Este residuo metálico se podría aprovechar para sintetizar materiales con aplicación tecnológica que requieran al Al como materia prima. Un ejemplo de ello es la espinela de aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), la cual tiene propiedades físicas de interés tecnológico y se puede aplicar en conductores superiónicos, aislantes eléctricos o, incluso, en superconductores.

En este trabajo se investigó el reciclaje del Al proveniente de las SLIB para sintetizar $MgAl_2O_4$. Las láminas de Al fueron pretratadas con NH_4Cl y posteriormente calcinadas en presencia de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ para producir la reacción de síntesis. Se realizaron ensayos en condiciones no-isotérmicas e isotérmicas, en un analizador termogravimétrico. Se estudió el efecto de temperatura y tiempo de reacción para la formación de $MgAl_2O_4$. Los productos y residuos sólidos de la síntesis fueron caracterizados empleando diferentes técnicas, como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por espectroscopía de rayos X (EDS). El estudio se llevó a cabo en el intervalo de temperatura comprendido entre 500 y 900 °C y tiempos de reacción entre 15 y 120 min. Los resultados experimentales mostraron que las condiciones óptimas de formación de la espinela fueron 700 °C y un tiempo de reacción de 60 min.

Palabras claves: Aluminio, Reciclaje, Síntesis, Espinela de aluminato de magnesio

ABSTRACT

The growing global demand for lithium-ion batteries (LIB) and the fact that they have a relatively short lifespan have resulted in a large accumulation of spent batteries whose improper disposal can negatively affect the environment and human health. Proper management involves collection, sorting and recycling of spent LIB. The recycling of the cathode material from spent

LIB has been extensively studied. However, little research focuses on the recycling of aluminum (Al) foils. These foils are used in the cathode of LIB as a support for the cathode material and function as current collectors. This metal residue could be used to synthesize materials with technological applications that require Al as raw material. An example of this is the magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4), which has physical properties of technological interest and can be applied in superionic conductors, electrical insulators or even superconductors.

In this work, the recycling of Al from spent LIBs to synthesize MgAl_2O_4 was investigated. The Al foils were pre-treated with NH_4Cl and then calcined in the presence of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to produce the synthesis reaction. Assays were carried out under non-isothermal and isothermal conditions in a thermogravimetric analyzer. The effect of both temperature and reaction time for the formation of MgAl_2O_4 was studied. The products and solid residues of the synthesis were characterized using different techniques, such as X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and microanalysis by X-ray spectroscopy (EDS). The study was carried out in the temperature range between 500 and 900 °C and reaction times between 15 and 120 min. The experimental results showed that the optimum conditions to produce the spinel were 700 °C and a reaction time of 60 min.

Keywords: Aluminum, Recycling, Synthesis, Magnesium aluminate spinel.

INTRODUCCIÓN

Las baterías de iones de litio se caracterizan por tener una alta densidad de energía, alto voltaje, alta eficiencia, bajo peso y efecto memoria casi despreciable. Por ello, se han usado exitosamente como fuente de energía en dispositivos electrónicos portátiles como teléfonos celulares, computadoras portátiles, tabletas, cámaras digitales y herramientas eléctricas inalámbricas, entre otros. En los últimos años, las LIB han cobrado gran relevancia debido a su empleo como fuente de energía para vehículos eléctricos [1].

El aumento de la demanda de las LIB impulsa un aumento de la producción de baterías. Las LIB tienen una vida útil relativamente corta (aproximadamente de 3 a 5 años), por lo tanto, a la larga se puede generar un gran número de baterías agotadas [2]. Hoy en día, las SLIB se gestionan de forma inadecuada, siendo arrojadas a basurales urbanos, vertederos de municipalidad, depósitos electrónicos, entre otros. Con el tiempo las SLIB liberan sustancias contaminantes que afectan negativamente el medioambiente y la salud humana, por lo que se necesita una gestión adecuada que involucre la recolección, clasificación y reciclaje de las SLIB [3]. El reciclaje del material catódico de las SLIB ha sido extensamente estudiado. Dichas investigaciones han demostrado que se pueden recuperar metales de alto valor económico tales como Li, Co, Mn, Ni, Al, y Cu, entre otros materiales valiosos. El reciclaje de estos metales implica una reducción del consumo de las fuentes primarias de dichos metales. Sin embargo, pocas investigaciones se enfocan en el reciclaje de las láminas de aluminio (Al). Estas láminas se usan en el cátodo de las LIB como soporte del material catódico y funcionan como colectores de corriente, dado que tiene una buena conductividad, peso ligero y bajo costo, y la capa de pasivación en su superficie puede evitar la corrosión del electrolito durante el proceso de carga y descarga. Este material valioso se podría aprovechar para sintetizar otros materiales con aplicación tecnológica que requieran al Al como materia prima. Un ejemplo de esto es la espinela de aluminato de magnesio (MgAl_2O_4), la cual tiene propiedades físicas de interés tecnológico y se puede aplicar en conductores superiónicos, aislantes eléctricos o, incluso, en superconductores. Por lo tanto, el reciclaje del aluminio a partir de las SLIB para sintetizar MgAl_2O_4 promueve la sostenibilidad de los recursos naturales y además puede mitigar parte de la contaminación ambiental ya que las baterías agotadas se pueden usar como materia prima de

diversos procesos extractivos para recuperar materiales valiosos evitando así su destino final como desechos [4].

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reactivos

Las muestras empleadas fueron láminas de aluminio provenientes de las LIB agotadas de teléfonos celulares marca Samsung. Los reactivos usados fueron NH_4Cl marca Merck (99,8 % p/p) y $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ marca Biopack (99 % p/p).

Equipo

Los ensayos experimentales de cloración no isotérmica se realizaron en un sistema termogravimétrico diseñado para trabajar en atmósferas corrosivas y no corrosivas. Este dispositivo experimental está constituido por un reactor tubular de cuarzo, ubicado dentro de un horno eléctrico, el cual está equipado con un controlador de temperatura, un sistema de regulación de gases y una balanza analítica para el registro de la medición durante todo el rango de temperatura estudiado [5]. Los ensayos experimentales de cloración isotérmica se realizaron en una mufla marca ThermoLyne 47900 Furnace. 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. La morfología y el análisis elemental de los residuos de cloración se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) en un equipo LEO 1450VP, provisto de un espectrómetro dispersivo en energía EDAX Génesis 2000.

Procedimiento

Las láminas de Al extraídas de las SLIB fueron cortadas en forma de círculos de aproximadamente 0,5 cm de diámetro y luego mezcladas con el NH_4Cl (Al/ NH_4Cl) en una proporción de 25/75 % p/p respectivamente.

Los ensayos de calcinación se realizaron en dos etapas, en una primera etapa se realizaron ensayos de calcinación isotérmicos de la mezcla Al/ NH_4Cl a 660 °C por 45 min en atmósfera de aire en donde se obtuvo un residuo de cloración al cual se le denominó residuo uno (Re_1).

En la segunda etapa se realizaron ensayos no-isotérmicos e isotérmicos empleando muestras de 0,5 g de la mezcla del Re_1 y MgCl_2 ($\text{Re}_1/\text{MgCl}_2$) en una proporción de 20/80 % p/p. En esta etapa se realizó un ensayo no-isotérmico en un rango de temperatura entre 20 °C y 900 °C en atmósfera de aire. Los ensayos isotérmicos se llevaron a cabo a temperaturas entre 500 y 900 °C y tiempos de reacción entre 15 y 120 min en aire. Las calcinaciones se detallan a continuación.

Calcinación no-isotérmica

Se colocó la mezcla ($\text{Re}_1/\text{MgCl}_2$) en el interior del dispositivo termogravimétrico. Seguidamente, se inició el calentamiento en atmósfera de aire a una velocidad de 5 °C/min hasta alcanzar 900 °C, registrándose la variación de masa en función de la temperatura.

Calcinación isotérmica

Se ingresó la muestra en el interior de la mufla y se inició el calentamiento en atmósfera de aire a una velocidad de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de trabajo seleccionada. Una vez estabilizada la temperatura, la muestra permanece en la mufla durante el periodo seleccionado para estudiar la reacción de cloración. Estas calcinaciones se llevaron a cabo para las ambas mezclas: Al/ NH_4Cl y $\text{Re}_1/\text{MgCl}_2$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los resultados de las caracterizaciones realizadas a los reactivos y productos obtenidos en cada etapa se muestran seguidamente.

Caracterización de la etapa 1

El patrón de DRX del Re₁ mostrado en la Figura 1 revela que la muestra está compuesta principalmente por las fases Al y Al₂O₃. Este resultado indica que en esta etapa es posible la formación del óxido de aluminio, cuya presencia favorece la formación de la fase de MgAl₂O₄.

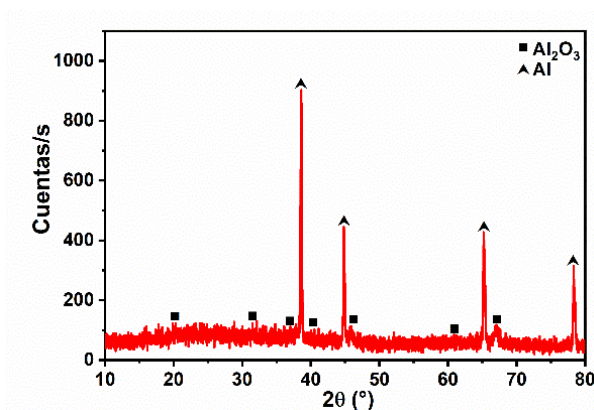


Figura 1. Diffractograma del residuo R₁.

Caracterización de la etapa 2

a) Análisis termodinámico

Primeramente, se llevó a cabo un estudio teórico a través de un análisis termodinámico del sistema Al₂O₃-MgCl₂·6H₂O-O₂(g) en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 900 °C. Este estudio fue realizado utilizando el software HSC Chemistry for Windows versión 5.1 [6], el cual simula un sistema cerrado en condiciones de presión atmosférica.

Los datos termodinámicos obtenidos (Figura 2) indicaron que la formación de MgAl₂O₄ es termodinámicamente factible en todo el rango de temperatura investigado de acuerdo con la siguiente reacción:

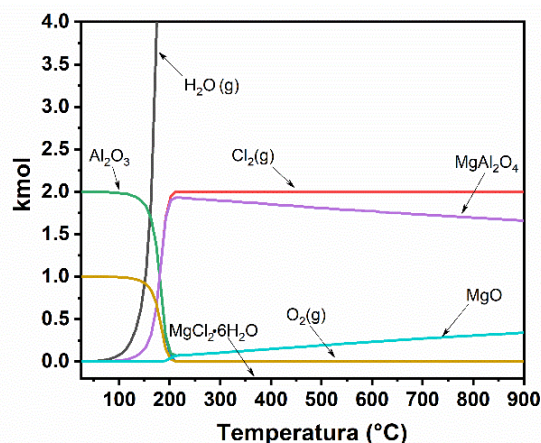
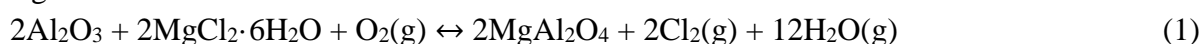


Figura 2. Composición de especies en equilibrio del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-O}_2(\text{g})$ en función de la temperatura.

b) Análisis termogravimétrico no isotérmico

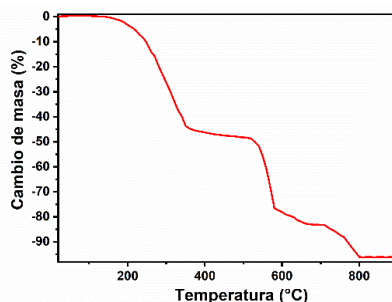
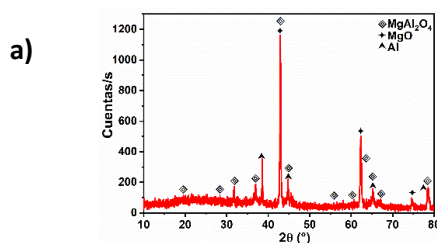


Figura 3. Termograma de la mezcla R_1/MgCl_2 calcinada en aire.

El termograma de la muestra R_1/MgCl_2 calcinada en aire (Figura 3), presenta cuatro regiones de cambio de masa. La primera zona, entre 100 y 350 °C, muestra una pérdida de masa que es consecuencia de la deshidratación e hidrólisis parcial del $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7]. Luego en la segunda zona, entre 500 y 580 °C, se observa una significativa pérdida de masa que se le atribuye a la formación de MgAl_2O_4 a partir de la reacción entre los productos de la descomposición parcial del $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el oxígeno del aire. En la tercera zona, entre 580 y 700 °C se observa una pérdida de masa debido a la continua deshidratación e hidrólisis del cloruro de magnesio y la liberación del $\text{Cl}_2(\text{g})$ que ocurre durante la síntesis de MgAl_2O_4 . Por último, entre 700 a 900 °C, se observa una pérdida de masa que se puede asociar a la descomposición total del $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Además, en esta zona se inicia la descomposición de la MgAl_2O_4 que genera MgO y Al_2O_3 .

c) Análisis isotérmico

La ocurrencia de la reacción 1 fue verificada a través de los difractogramas de los residuos obtenidos a partir de las calcinaciones de la muestra de R_1/MgCl_2 a 500, 700 y 900 °C y un tiempo de reacción de 60 min (Figuras 4a-c). Las figuras muestran los picos característicos de la fase de MgAl_2O_4 lo que confirma la síntesis de la espinela. También, se evidencia la formación del MgO que es producto de la descomposición de $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7]. En el difractograma de la Figura 4b se puede observar un aumento en la intensidad de los picos de MgAl_2O_4 y una disminución en los picos de MgO , lo que indica que estas son las mejores condiciones de operación para producir MgAl_2O_4 .



b)

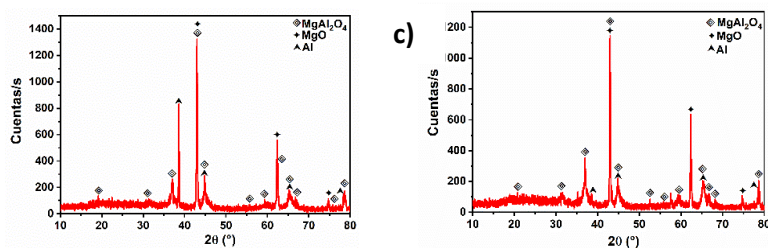


Figura 4. Difractograma de los residuos de la calcinación de $R_1/MgCl_2$ a 60 min: a) 500; b) 700 y c) 900 °C.

Los residuos de la calcinación de la muestra de $R_1/MgCl_2$ a 700 °C y 60 min fueron analizadas mediante SEM (Figuras 5a-b) y EDS (Figuras 6a-b). Una imagen general de las partículas del residuo obtenido se muestra en la Figura 5a. La Figura 5b) muestra la micrografía de una partícula compacta de superficie lisa marcada con el símbolo de círculo muestra. El análisis EDS de dicha partícula (Figura 6a) indica que su composición es acorde a $MgAl_2O_4$. Por otra parte, la Figura 5c muestra la micrografía de una partícula aglomerada y de superficie rugosa marcada con el símbolo de triángulo. El análisis de EDS de dicha partícula (Figura 6b) indica que su composición es acorde a MgO .

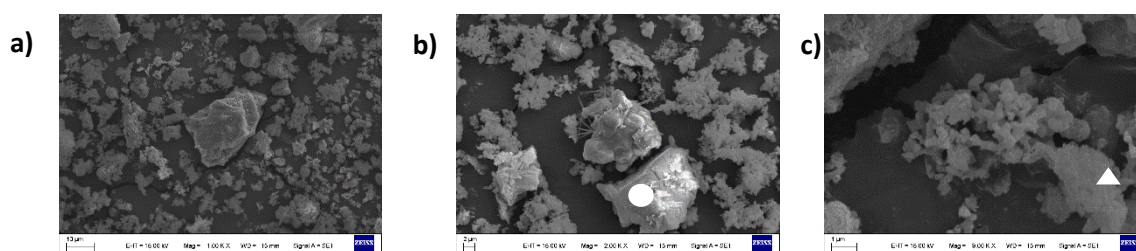


Figura 5. Micrografías SEM del residuo obtenido de la calcinación de $R_1/MgCl_2$ a 700 °C por 60 min: a) residuo de $R_1/MgCl_2$ a 700 °C; b) partícula de $MgAl_2O_4$ y c) partícula de MgO .

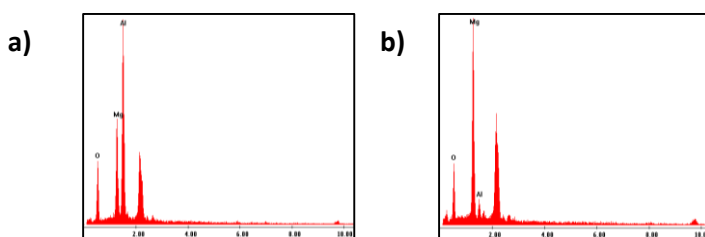


Figura 6. Espectro de EDS del residuo obtenido de la calcinación de $R_1/MgCl_2$ a 700 °C por 60 min: a) Partícula marcada con un círculo ($MgAl_2O_4$) y b) Partícula marcada con un triángulo (MgO).

CONCLUSIONES

El estudio termodinámico del sistema $Al_2O_3- MgCl_2 \cdot 6H_2O -O_2(g)$ indicó que es viable la formación de $MgAl_2O_4$. Los resultados experimentales mostraron que en la primera etapa se produce la formación del Al_2O_3 a partir de la calcinación de las láminas de Al con NH_4Cl . En la segunda etapa, el tratamiento térmico del Al_2O_3 con el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ genera $MgAl_2O_4$ a partir de 500 °C, siendo las mejores condiciones de operación para producir la espinela 700 °C por 60

min. Estos resultados nos indican que es factible reutilizar el aluminio contenido en las baterías de ion litio agotadas para generar $MgAl_2O_4$.

REFERENCIAS

- [1] Q. Wei, Y. Wu, S. Li, R. Chen, J. Ding, and C. Zhang, “Spent lithium ion battery (LIB) recycle from electric vehicles: A mini-review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 866, no. August 2022, p. 161380, 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.161380.
- [2] Y. Tao, Z. Wang, B. Wu, Y. Tang, and S. Evans, “Environmental life cycle assessment of recycling technologies for ternary lithium-ion batteries,” *J. Clean. Prod.*, vol. 389, no. April 2022, p. 136008, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136008.
- [3] G. Tian *et al.*, “Recycling of spent Lithium-ion Batteries: A comprehensive review for identification of main challenges and future research trends,” *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 53, no. PA, p. 102447, 2022, doi: 10.1016/j.seta.2022.102447.
- [4] Y. Hu, Y. Yu, K. Huang, and L. Wang, “Development tendency and future response about the recycling methods of spent lithium-ion batteries based on bibliometrics analysis,” *J. Energy Storage*, vol. 27, p. 101111, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101111.
- [5] F. T. Jorge González, María del Carmen Ruiz, “Aparato de Laboratorio para realizar Termogravimetrías en Atmósferas Corrosivas y No corrosivas,” INPI N° 411, 2007.
- [6] Outokumpu Research, “HSC Chemistry for Windows.” Pori, Finland, 2002.
- [7] Q. Huang, G. Lu, J. Wang, and J. Yu, “Thermal decomposition mechanisms of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $MgCl_2 \cdot H_2O$,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 159– 164, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.02.005.

SÍNTESIS DE SÍLICE AMORFA A PARTIR DE PRODUCTOS DE FLUORACIÓN DE MINERALES CON BIFLUORURO DE AMONIO

SYNTHESIS OF AMORPHOUS SILICA FROM FLUORINATED MINERAL PRODUCTS WITH AMMONIUM BIFLUORIDE

Alexander C. Resentera¹, Dalma S. Olima¹, Marcelo R. Esquivel^{2/3} y Mario H. Rodriguez¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina.

²Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Avenida Bustillo km 9.5, CP 8400, Bariloche, Argentina.

³UNCo - Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

Correo electrónico: r_alex_07@hotmail.com

RESUMEN

Los silicatos son los principales minerales constituyentes de la corteza terrestre (>90%) y suelen contener una amplia variedad de metales valiosos, tales como zirconio, berilio, litio, rubidio, metales de tierras raras, silicio, aluminio, entre otros. En este contexto, el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) ha sido considerado como un potente agente fluorante de minerales refractarios a baja temperatura. Algunos de los minerales tratados con este agente fueron circón, caolinita, fenaquita, cuarzo, albita, berilo, cianita, lepidolita, espodumeno, entre otros. En todos los casos, los productos obtenidos en la etapa de fluoración son fluoruros de los metales valiosos, fluorosilicatos de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) y/o hexafluoroaluminato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), dependiendo de la composición del mineral. Luego, en una segunda etapa, los fluorosilicatos de amonio pueden separarse del resto de los productos mediante lixiviación con agua debido a su alta solubilidad, o bien, térmicamente mediante la sublimación del $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (HFSA).

En este trabajo se presenta el proceso de síntesis de sílice amorfa mediante lixiviación de HFSA puro con $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{ac})}$ al 28% (p/p). Las variables operativas estudiadas en el mismo fueron: concentración inicial de HFSA, tiempo de lixiviación y tiempo de envejecimiento. Los resultados indican que pueden obtenerse conversiones óptimas del $97 \pm 4\%$ a partir de una concentración de 10% (p/v) de HFSA, 10 min de lixiviación y 15 min de envejecimiento previo a la filtración.

Una vez estudiadas las variables del proceso, se llevó a cabo la síntesis de sílice amorfa partiendo de los productos obtenidos en la fluoración del mineral α -espodumeno con bifluoruro de amonio y se caracterizaron los productos obtenidos.

Los productos fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía dispersiva en energías y espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada. Además, el producto final fue caracterizado a temperatura ambiente y luego de un tratamiento a 800°C para comparar sus características.

Palabras Clave: sílice amorfa, espodumeno, silicatos, bifluoruro de amonio.

ABSTRACT

Silicates are the main constituent minerals of the earth's crust (>90%) and usually contain a wide variety of valuable metals, such as zirconium, beryllium, lithium, rubidium, rare earth

metals, silicon, aluminum, among others. In this context, ammonium bifluoride (NH_4HF_2) has been considered a powerful fluorinating agent for refractory minerals at low temperatures. Some of the minerals treated with this agent have been zircon, kaolinite, phenacite, quartz, albite, beryl, kyanite, lepidolite, spodumene, among others. In all cases, the products obtained in the fluorination stage are fluorides of the valuable metals contained, ammonium fluorosilicates ($(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), and/or ammonium hexafluoroaluminate ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), depending on the composition of the mineral. Then, in the second stage, the obtained ammonium fluorosilicates can be separated from the rest of the products by leaching with water due to their high solubility or sublimation of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (HFSA).

This work presents the synthesis process of amorphous silica by leaching of pure HFSA with $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 28% (w/w). The operational variables studied in it were: HFSA concentration, leaching time, and aging time. The results indicate that optimal conversions of $97 \pm 4\%$ can be obtained from a concentration of 10% (w/v) of HFSA, 10 min of leaching, and 15 min of aging before filtration.

Once the process variables were studied, the synthesis of amorphous silica was carried out starting from the fluorinated products of the mineral α -spodumene with ammonium bifluoride. This obtained product was characterized.

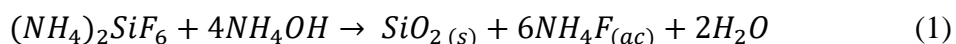
The products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and attenuated total reflectance infrared spectroscopy. Furthermore, the final product was characterized at room temperature and after treatment at 800°C to compare its characteristics.

Keywords: amorphous silica, spodumene, silicates, ammonium bifluoride.

INTRODUCCIÓN

Los silicatos son los principales minerales constituyentes de la corteza terrestre (>90%) y suelen contener una amplia variedad de metales valiosos, tales como zirconio, berilio, litio, rubidio, metales de tierras raras, silicio, aluminio, entre otros. En este contexto, el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) ha sido considerado como un potente agente fluorante de minerales refractarios a baja temperatura. Algunos de los minerales tratados con este agente han sido circón, caolinita, fenaquita, cuarzo, albite, berilo, cianita, lepidolita, espodumeno, entre otros. En todos los casos, los productos obtenidos en la etapa de fluoración son fluoruros de los metales valiosos contenidos, fluorosilicatos de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) y/o hexafluoroaluminato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), dependiendo de la composición del mineral. Luego, en una segunda etapa, los fluorosilicatos de amonio obtenidos pueden separarse del resto de los productos mediante lixiviación con agua debido a su alta solubilidad, o bien, térmicamente mediante la sublimación del $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (HFSA).

Algunos autores han reportado que las soluciones de HFSA pueden ser hidrolizadas con NH_4OH para la obtención de sílice amorfa, según la ecuación (1). Sin embargo, el estudio de los parámetros operativos del proceso no ha sido analizado de manera clara y consistente.



La sílice amorfa es ampliamente usada en la industria como antiaglomerante, absorbente, estabilizador, soporte para catalizadores, adsorbente de contaminantes. Además, se ha empleado en materiales textiles, sustancias farmacéuticas y cosméticas, ligantes para elaboración de materiales multifase, portadores para cromatografía de gases, entre otros [1].

El objetivo de este trabajo fue analizar las variables operativas del proceso de síntesis de sílice amorfa mediante lixiviación de HFSA con NH_4OH . Además, los resultados obtenidos fueron puestos a prueba para la síntesis de sílice amorfa partiendo de los productos de fluoración del mineral α -espodumeno.

EXPERIMENTAL

Equipamiento

Los reactivos y productos sólidos fueron caracterizados por equipos de difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo PANalytical Empyrean, $\text{Cu-K}\alpha$ operado a 40 kV y 30 mA. La estructura de sílice amorfa se determinó a través de espectrometría infrarroja (FTIR), espectroscopia dispersiva en energías (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Procedimiento

La obtención sílice amorfa desde fluorosilicatos de amonio fue estudiada mediante un análisis univariado de los parámetros operativos que influyen en el proceso de hidrólisis. Empleando HFSA Sigma Aldrich 99% (p/p) se generaron soluciones de concentraciones entre 10 y 30% (p/v), para las que se estudió el tiempo de reacción entre 10 y 70 min y el tiempo de envejecimiento entre 0 y 60 min.

Las soluciones fueron realizadas mediante la disolución de una masa apropiada de HFSA en 100 mL de agua destilada en un reactor de PVC a 25°C con agitación de 330 rpm. Posteriormente, se adicionó NH_4OH al 28% (p/v) lentamente hasta alcanzar un pH de 8-9 [1], a partir de lo cual se midió el tiempo de lixiviación. Una vez completado el tiempo de lixiviación, se detuvo la agitación y se contabilizó el tiempo de envejecimiento.

Finalmente, el sistema fue filtrado y el sólido obtenido fue secado a 40°C durante 24 horas. Luego, este sólido fue pesado y calcinado a 850°C durante 1,5 horas para evitar su hidratación. La conversión se calculó según la Ecuación (2):

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{Si_f}{Si_i} 100\% ; Si_f = m_f \frac{MM_{Si}}{MM_{SiO_2}} ; Si_i = m_i \frac{MM_{Si}}{MM_{HFSA}} \quad (2)$$

donde Si_f y Si_i son las cantidades de silicio en los sólidos final e inicial, respectivamente, calculados mediante estequiometría. Además, m_f y m_i son las masas de producto obtenido y HFSA colocado inicialmente, respectivamente. MM_{Si} , MM_{SiO_2} y MM_{HFSA} son las masas molares de silicio, sílice y HFSA en g/mol, respectivamente

Finalmente, se realizó una corroboración de la síntesis de sílice amorfa desde un sistema mineral real. La síntesis de fluorosilicatos de amonio se llevó a cabo mediante la fluoración de α -espodumeno con NH_4HF_2 . Para ello, se preparó una mezcla de 12 g de mineral con 61 g de NH_4HF_2 . La mezcla fue calcinada a 166°C durante un periodo de 2 horas [2]. Luego, el producto sólido obtenido fue lixiviado en 100 mL de agua destilada para separar los fluorosilicatos de amonio generados en líquido [2].

Una alícuota de 100 mL fue usada para la estimación gravimétrica de iones SiF_6^{2-} mediante el agregado de KCl. Una vez determinado el contenido de SiF_6^{2-} en solución, se realizó el agregado de NH_4OH al 28% (p/v) lentamente hasta alcanzar un pH de 8 en una alícuota de 100 mL con agitación de 300 rpm. El tiempo de lixiviación y envejecimiento se tomaron de las condiciones óptimas determinadas en el paso anterior para la cantidad de silicio contenido.

RESULTADOS

Con la finalidad de analizar el proceso de obtención de sílice amorfa, se realizó un análisis univariado de las variables operativas que influyen en el proceso de hidrólisis. En la Figura 1

se presentan las curvas de conversión obtenidas para la concentración de inicial de HFSA (a), el tiempo de lixiviación (b) y el tiempo de envejecimiento (c).

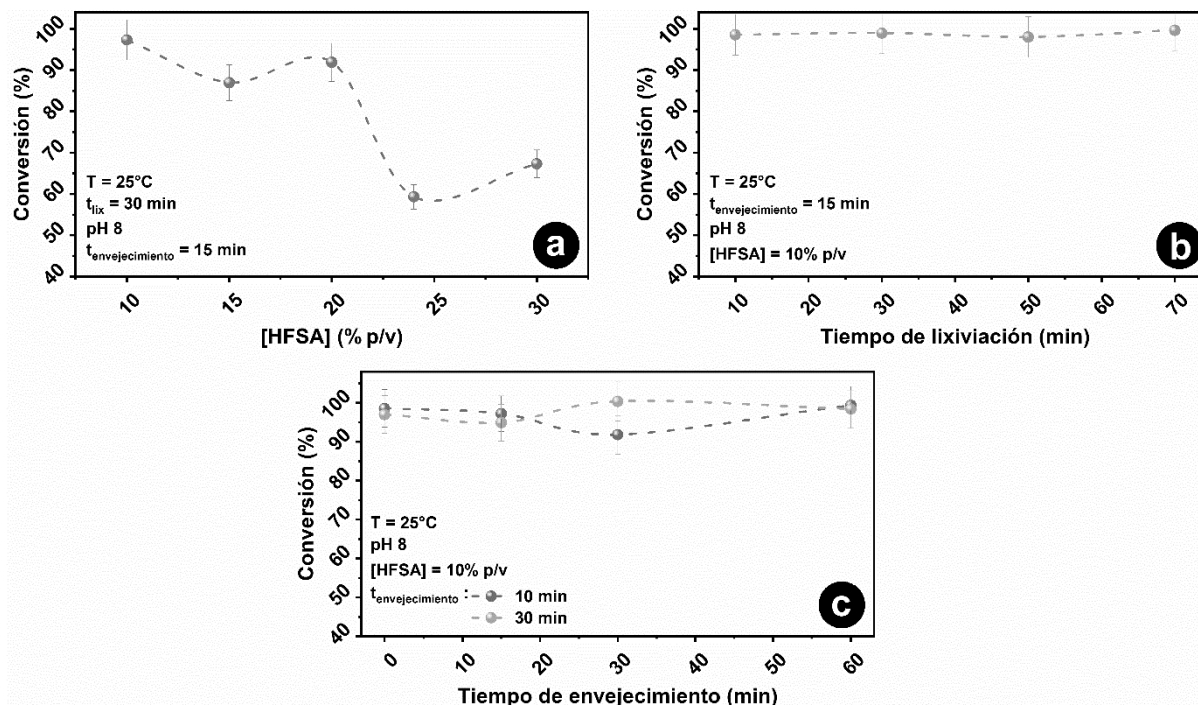


Figura 1. Curvas de conversión en función de la concentración HFSA (a), el tiempo de lixiviación (b) y el tiempo de envejecimiento (c).

La Figura 1 (a) muestra el efecto de la concentración inicial de HFSA sobre la conversión, empleando tiempos de lixiviación y envejecimiento de 30 y 15 min, respectivamente. Como puede observarse, para concentraciones entre 10 y 20% (p/v) se obtienen conversiones prácticamente constantes del 92% en promedio. Luego, al aumentar la concentración HFSA entre 25 y 30% (p/v) hubo una disminución en la conversión de aproximadamente el 40%. Esto podría deberse a que estas soluciones superan el límite de solubilidad del HFSA, evitando que la masa en exceso forme sílice [1]. De esta manera, fue seleccionada una concentración de HFSA del 10% (p/v) para la etapa siguiente. En la Figura 1 (b) se presenta el efecto del tiempo de lixiviación sobre la conversión, empleando una concentración inicial de HFSA del 10% (p/v) y un tiempo envejecimiento de 15 min. En este caso puede observarse que para todos los puntos las conversiones son relativamente constantes, del 97% en promedio. Esto indicaría que el proceso de hidrolisis es rápido y el tiempo de lixiviación no influye significativamente para estas condiciones. A partir de estos resultados, se tomaron los tiempos de lixiviación de 10 y 30 min para analizar el tiempo de envejecimiento. La Figura 1 (c) muestra el efecto del tiempo de envejecimiento sobre la conversión empleando una concentración de HFSA del 10% (p/v) y tiempos lixiviación de 10 y 30 min. Como puede observarse en todos los casos los valores de conversión fueron superiores al 95%. Sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecimiento mejoró considerablemente la filtrabilidad del sistema. Esto se debería a que el tiempo de

envejecimiento contribuye a mejorar la estabilidad y del producto sólido obtenido. Para esta etapa se eligió un tiempo de envejecimiento de 15 min como óptimo.

Una vez finalizado el estudio univariado, se procedió a la caracterización del producto obtenido mediante FTIR. La Figura 2 muestra el espectro FTIR del producto obtenido a 25°C (línea verde), y luego de la calcinación a 850°C (línea roja).

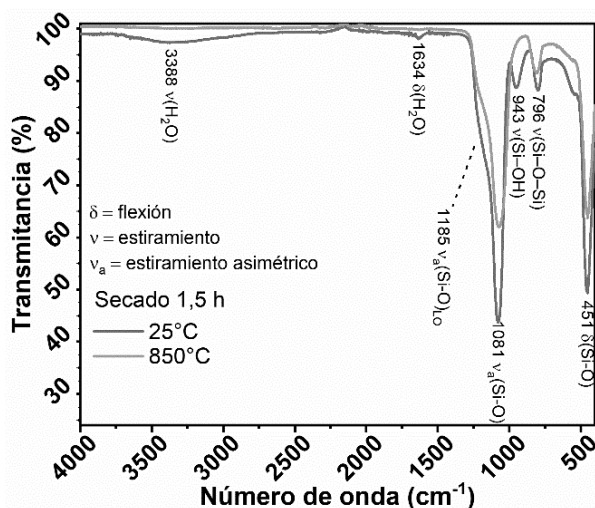


Figura 2. Espectro FTIR del producto obtenido a 25°C y luego de la calcinación a 850°C.

Para 25°C, los picos de 1081 y 1185 cm^{-1} se deben a los modos de estiramiento ópticos transversales y longitudinales del enlace Si-O, respectivamente [3]. Además, puede observarse a 451 cm^{-1} el modo de flexión de Si-O. Luego, a 796 cm^{-1} se detecta la vibración de estiramiento simétrica del grupo siloxano Si-O-Si [3]. La sílice es un compuesto altamente higroscópico, por lo que se observa una banda característica a 3388 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo O-H y un pico a 1634 cm^{-1} del modo de flexión, debidos a la humedad residual. También la banda presente a 943 cm^{-1} corresponde a los modos de estiramiento de Si-OH de los silanoles vecinales, sobre los que se producen interacciones de puente hidrogeno con el agua del ambiente [3].

A 850°C se observa la desaparición total de las bandas ubicadas a 3388 cm^{-1} y 943 cm^{-1} . Esto se debe a la disminución en la hidratación superficial y eliminación de los silanoles vecinales para formar enlaces Si-O-Si [3]. La formación de enlaces Si-O-Si superficiales impide la hidratación interfacial debida a enlaces puentes de hidrógeno con el agua del ambiente.

Finalmente, partiendo del líquido obtenido en la lixiviación de los productos de fluoración del α -espodumeno con NH_4HF_2 [2], se procedió a la síntesis de sílice amorfa. La determinación gravimétrica indicó un contenido del 15% (p/v) de SiF_6^{2-} , por lo que se emplearon tiempos de lixiviación y envejecimiento del 10 y 15 min, según lo observado anteriormente en la Figura 1. Los resultados obtenidos muestran un $91 \pm 5\%$ (p/p) de conversión, muy similares a los obtenidos en el estudio univariado anterior. La Figura 3 muestra la caracterización SEM (a), EDS (b) y FTIR (c) del producto final.

En la Figura 3 (a) se muestra una micrografía SEM del producto obtenido a 25°C, en la cual se observa un conjunto partículas aglomeradas. La subfigura presentada en la parte inferior muestra las partículas dispersadas en hexano (apolar), que indicaría que las mismas poseen tamaño nanométrico. La Figura 3 (b) presenta un análisis linescan EDS realizado sobre la partícula (línea punteada en Figura 3 (a)). La composición elemental muestra Si y O, donde el

exceso del segundo se debería a la hidratación de la sílice. Finalmente, el análisis FTIR muestra un espectro similar al observado para la sílice amorfa obtenida desde HFSA puro.

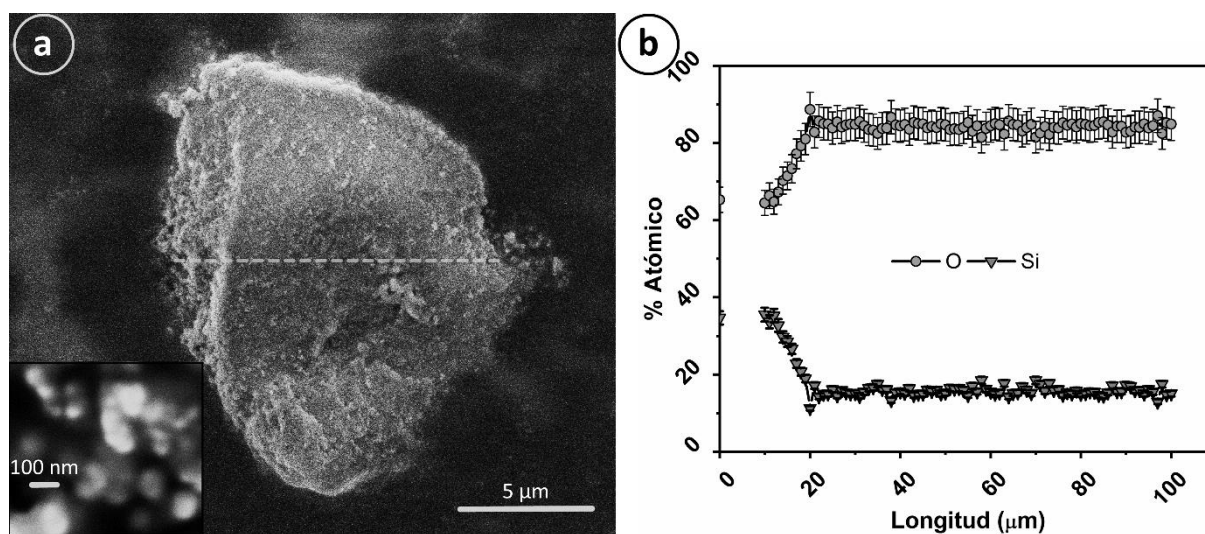


Figura 3. Caracterización de la sílice amorfa por a) SEM y b) EDS

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la síntesis de sílice amorfa mediante lixiviación de HFSA puro con $\text{NH}_4\text{OH}_{(ac)}$ 28% (p/p). Las variables operativas estudiadas en el mismo fueron: concentración de HFSA, tiempo de lixiviación y de envejecimiento. Los resultados indicaron que conversiones de hasta el $97 \pm 4\%$ pueden obtenerse a partir de una concentración de 10% (p/v) de HFSA, 10 min de lixiviación y 15 min de envejecimiento previo a la filtración.

Además, se llevó a cabo la síntesis de sílice amorfa partiendo de los productos obtenidos en la fluoración del mineral α -espodumeno con bifluoruro de amonio, alcanzando conversiones del $91 \pm 5\%$ (p/p) de conversión. La caracterización mediante SEM indicó que las partículas de sílice poseen tamaños nanométricos.

REFERENCIAS

1. L. P. Demyanova, S. Viaseslav, Rimkevich, A. S. Buynovskiy, "Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method". *Journal of Fluorine Chemistry*. 132, 1067-1071. 2011.
2. A. C. Resentera, M. R. Esquivel, M. H. Rodriguez. "Low-temperature lithium extraction from α -spodumene with NH_4HF_2 : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks". *Chemical Engineering Research and Design*. 167, 73-83. 2021.
3. S. Warring, D. Beattie, J. McQuillan, "Surficial siloxane-to-silanol interconversion during Room Temperature hydration/dehydration of amorphous silica films observed by ATR-IR and TIR-Raman spectroscopy". *Langmuir*. 32, 6, 1568-1576. 2016.

SÍNTESIS DE FLUROSILICATOS DE AMONIO Y SU COMPORTAMIENTO TERMOCINÉTICO

SYNTHESIS OF AMMONIUM FLUROSILICATES AND THEIR THERMOKINETIC BEHAVIOR

Resentera, A.¹, Esquivel, M.^{2,3}, Rodriguez, M.¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina.

²Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Avenida Bustillo km 9.5, CP 8400, Bariloche, Argentina.

³UNCo - Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

Correo electrónico: r_alex_07@hotmail.com

RESUMEN

En trabajos previos, Resentera y col. investigaron la extracción de litio desde α -espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) empleando NH_4HF_2 . Los resultados de este trabajo, indicaron que el mineral reacciona a bajas temperatura para producir LiF , $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $\text{NH}_3(\text{g})$ y H_2O ; permitiendo extracciones de Li del 98% a 160°C durante 2 h con una relación molar 1:17,5 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{NH}_4\text{HF}_2$, respectivamente. En particular, los fluorosilicatos de amonio obtenidos pueden purificarse y separarse mediante tratamientos térmicos simples para usos industriales como por ejemplo agente fluorante, modificación de catalizadores de zeolitas y síntesis de sílice amorfa. Por lo tanto, la determinación de los parámetros termocinéticos involucrados puede utilizarse como base para predecir su evolución térmica, modelar diferentes entornos térmicos, determinar las restricciones de diseño y analizar los parámetros operativos de los procesos termoquímicos.

En este trabajo, se obtuvo una mezcla de $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ como subproducto de la fluoración de α -espodumeno con NH_4HF_2 . Esta mezcla fue caracterizada por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El comportamiento térmico de los complejos se analizó mediante experimentos termogravimétricos no isotérmicos y los parámetros cinéticos de los procesos involucrados se obtuvieron mediante deconvolución matemática y análisis cinético combinado. Los resultados muestran que el proceso ocurre en dos etapas parcialmente superpuestas, la descomposición térmica de $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y la sublimación posterior de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Las energías de activación aparentes fueron 72,6 y 79,8 kJ/mol para las etapas 1 y 2, respectivamente, mientras que los factores pre-exponenciales aparentes fueron $1,19 \times 10^6$ y $2,50 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Los modelos cinéticos indicaron que la etapa 1 sigue un modelo de nucleación aleatoria y crecimiento (A2), mientras que la etapa 2 sigue un modelo de reacción controlada por límite de fase unidimensional (F0). Finalmente, los parámetros cinéticos resultantes permitieron reconstruir las curvas experimentales originales y obtener predicciones de curvas registradas bajo otros programas de calentamiento.

Palabras Clave: espodumeno, fluorosilicato de amonio, análisis cinético.

ABSTRACT

In previous work, Resentera et al. investigated lithium extraction from α -spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) using NH_4HF_2 . The results of this work indicated that the mineral reacts at low temperatures to produce LiF , $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $\text{NH}_3(\text{g})$, and H_2O , allowing 98% Li

extractions at 160°C for two hours with a 1:17.5 LiAlSi₂O₆:NH₄HF₂ molar ratio, respectively. In particular, the obtained ammonium fluorosilicates can be purified and separated by simple heat treatments for industrial uses such as fluorinating agents, zeolite catalyst modification, and amorphous silica synthesis. Therefore, the determination of the thermokinetic parameters can be used as a basis for predicting their thermal evolution, modeling different thermal environments, determining design constraints, and analyzing the operating parameters of thermochemical processes.

In this work, a mixture of (NH₄)₃SiF₇ y (NH₄)₂SiF₆ was obtained as a by-product of the fluorination of α-spodumene with NH₄HF₂. This mixture was characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The thermal behavior of the complexes was analyzed by non-isothermal thermogravimetric experiments and the kinetic parameters of the processes involved were obtained by mathematical deconvolution and combined kinetic analysis. The results show that the process occurs in two partially overlapping stages, the thermal decomposition of (NH₄)₃SiF₇ to (NH₄)₂SiF₆ and the subsequent sublimation of (NH₄)₂SiF₆. The apparent activation energies were 72.6 and 79.8 kJ/mol for stages 1 and 2, respectively, while the apparent pre-exponential factors were 1.19 x 10⁶ and 2.50 x 10⁵ s⁻¹, respectively. The kinetic models indicated that stage 1 follows a random nucleation and nuclei growth model (A2), while stage 2 follows a one-dimensional phase boundary controlled reaction model (F0). Finally, the resulting kinetic parameters allowed us to reconstruct the original experimental curves and obtain predictions of curves recorded under other heating programs.

Keywords: spodumene, ammonium fluorosilicate, kinetic analysis.

INTRODUCCIÓN

El NH₄HF₂ es considerado como un potente agente fluorante de minerales, de bajo costo y fácil almacenamiento y transporte. Por ello, muchos silicatos y aluminosilicatos han sido digeridos con fines industriales usando NH₄HF₂: circón, caolinita, fenaquita, cuarzo, albita, berilo, cianita, lepidolita y espodumeno [1]. En todos los casos, los productos son fluoruros del metal de interés, fluorosilicatos de amonio ((NH₄)₃SiF₇/(NH₄)₂SiF₆), y/o hexafluoroaluminato de amonio ((NH₄)₃AlF₆), dependiendo de la composición del mineral. En particular, la mezcla (NH₄)₃SiF₇/(NH₄)₂SiF₆ (mFSA), tiene importantes usos industriales como agente fluorante industrial, modificación de catalizadores y zeolitas y síntesis de sílice amorfa [2].

Resentera y col. investigaron la extracción de litio desde α-espodumeno (LiAlSi₂O₆) empleando NH₄HF₂. Los resultados de este trabajo, indicaron que el mineral reacciona a bajas temperatura para producir LiF, (NH₄)₃SiF₇, (NH₄)₃AlF₆, NH_{3(g)} y H₂O; permitiendo extracciones de Li del 98% a 160°C durante 2 h con una relación molar 1:17,5 LiAlSi₂O₆:NH₄HF₂, respectivamente. Los fluorosilicatos de amonio obtenidos pueden purificarse y separarse mediante tratamientos térmicos simples para usos industriales como por ejemplo agente fluorante, modificación de catalizadores de zeolitas y síntesis de sílice amorfa. Por lo tanto, la determinación de los parámetros termocinéticos involucrados puede utilizarse como base para predecir su evolución térmica, modelar diferentes entornos térmicos, determinar las restricciones de diseño y analizar los parámetros operativos de los procesos termoquímicos.

En esta investigación se aisló una mFSA para su análisis termocinético. La mezcla se obtuvo como subproducto del proceso de extracción de Li a partir de α-espodumeno con NH₄HF₂. El comportamiento térmico de la mezcla se evaluó mediante análisis termogravimétrico no isotérmico para la determinación de los parámetros cinéticos involucrados.

EXPERIMENTAL

Equipamiento y procedimiento

Se prepararon 18 g de una mezcla de α -espodumeno: NH_4HF_2 en una relación molar de 1:17,5, respectivamente. Esta mezcla se colocó en un crisol de aluminio dentro de un horno con extracción de gases. El sistema se calentó hasta 463 K y, luego, se mantuvo a esta temperatura durante 120 min [3]. Después de este período, los productos se enfriaron y se trituraron en un mortero durante 5 min.

La mFSA se separó de los demás productos mediante lixiviación con agua destilada con una relación sólido/líquido de 126 g/L y agitación magnética de 400 rpm. Luego, el sistema se filtró lentamente. Finalmente, el lixiviado obtenido se secó a temperatura ambiente para obtener la mFSA.

Los sólidos fueron caracterizados por DRX en un difractómetro PANalytical Empyrean, $\text{Cu-K}\alpha$ operado a 40 kV y 30 mA, y por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Thermofisher INSPECT S50.

El análisis termogravimétrico se realizó en una unidad Shimadzu DTG-60 equipada con una cápsula de platino y flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Se usaron ~10 mg de mFSA y velocidades de calentamiento de 1, 2 y 5 K/min. La conversión de la mFSA (α) fue obtenida según la Ecuación (1).

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

donde m_0 es la masa inicial de la muestra, m_f la masa después del final del proceso y m la masa de la muestra en un tiempo dado t . La cinética de múltiples etapas paralelas independientes se analizó según la Ecuación (2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^N l_i k_i(T) f_i(\alpha_i) = \sum_{i=1}^N l_i A_i e^{(-Ea_i/RT)} (1 - \alpha_i)^{n_i} \alpha_i^{m_i} \quad (2)$$

con $\sum_{i=1}^N l_i = 1$ y $\sum_{i=1}^N l_i \alpha_i = \alpha$

donde i denota cada etapa de reacción y l_i representa su contribución individual. Ea es la energía de activación y A es el factor preexponencial, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. El modelo cinético $f(\alpha)$ de cada etapa se define según los valores de n_i y m_i en el modelo de Šesták-Berggren (SB).

RESULTADOS

La Figura 1 presenta la caracterización mediante DRX y SEM de la mFSA. La Figura 1 (izquierda) muestra el difractograma del sólido obtenido luego de la etapa de evaporación. La mezcla consta de $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ (PDF 01-074-0944) y $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (PDF 01-073-1504), mientras que no se observan otras fases cristalinas según el límite de detección de dicha técnica. El DRX muestra que ambas fases tienen un alto grado de cristalinidad debido a que la cristalización se lleva a cabo en condiciones cercanas al equilibrio durante mucho tiempo. La micrografía SEM de la Figura 1 (derecha) muestra partículas con bordes bien definidos y superficies planas. Los hábitos y la morfología externa de las partículas están de acuerdo con los de las partículas pertenecientes a sistemas cristalinos tetragonales y cúbicos, correspondientes con los componentes de la mFSA.

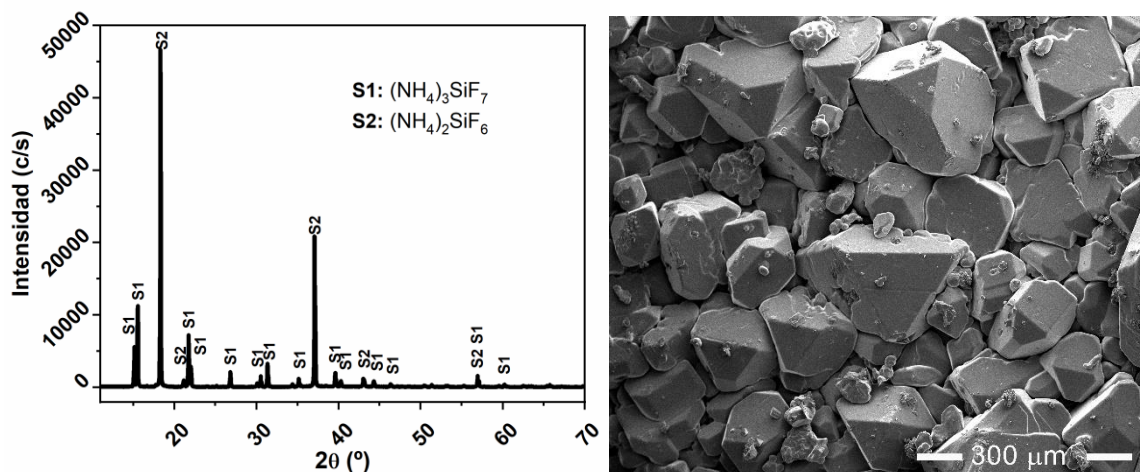


Figura 1. Caracterización de la mFSA por DRX (izquierda) y micrografía SEM (derecha)

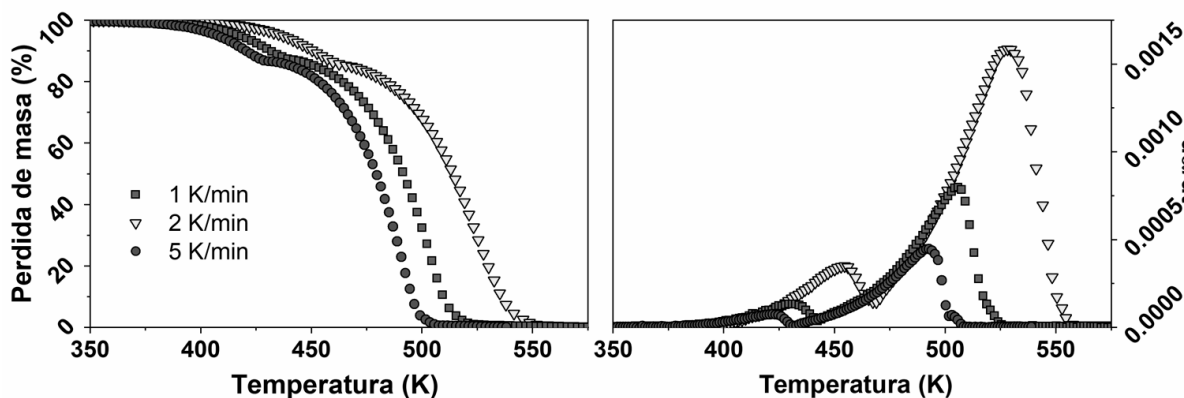
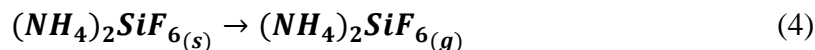
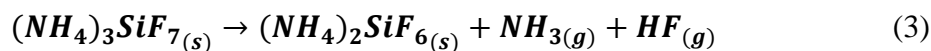


Figura 2. Análisis TG-DTG de la mFSA

Las curvas TG-DTG obtenidas se presentan en la Figura 2. Las curvas TG muestran perfiles que conducen a una pérdida total de masa, mientras que las curvas de velocidad indican que el proceso consta de dos etapas parcialmente superpuestas.

La primera etapa (pico 1) se atribuiría a la reacción de descomposición de la Ecuación (3) [2]. Luego, la segunda etapa (pico 2) correspondería a la sublimación del $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (Ecuación (4)) [2]. De acuerdo a la curva $d\alpha/dt$, el evento de sublimación se superpone con el primero, por lo que se requiere un método de análisis cinético adecuado para reacciones paralelas.



Las curvas $d\alpha/dt$ vs tiempo se deconvolucionaron utilizando la función de Fraser-Suzuki, para luego analizar cada etapa por separado [3]. La Figura 3 presenta los resultados obtenidos en el proceso de deconvolución. La relación de área entre las etapas es constante para todas las velocidades de calentamiento, con contribuciones de 10 ± 2 y $90 \pm 2\%$, respectivamente. Esto permite suponer que las reacciones son independientes en estas condiciones y pueden analizarse por separado.

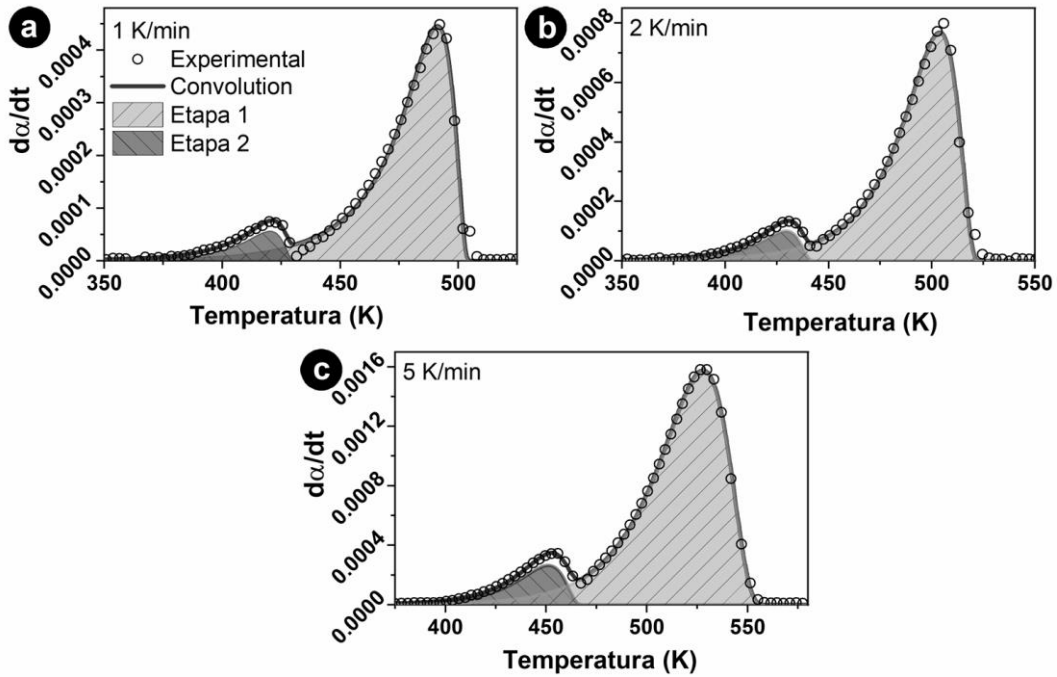


Figura 3. Deconvolución matemática de las curvas de velocidad

Empleando las curvas deconvolucionadas se realizó un Análisis Cinético Combinado (ACC) de cada etapa. El mismo proviene de re-arreglo logarítmico de la Ecuación 2 para una etapa. De esta manera, n y m son optimizados iterativamente para obtener el mejor ajuste lineal de todas las curvas. De esta manera, $\ln(A/s^{-1})$ se obtiene desde la ordenada al origen y Ea desde la pendiente [1]. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.

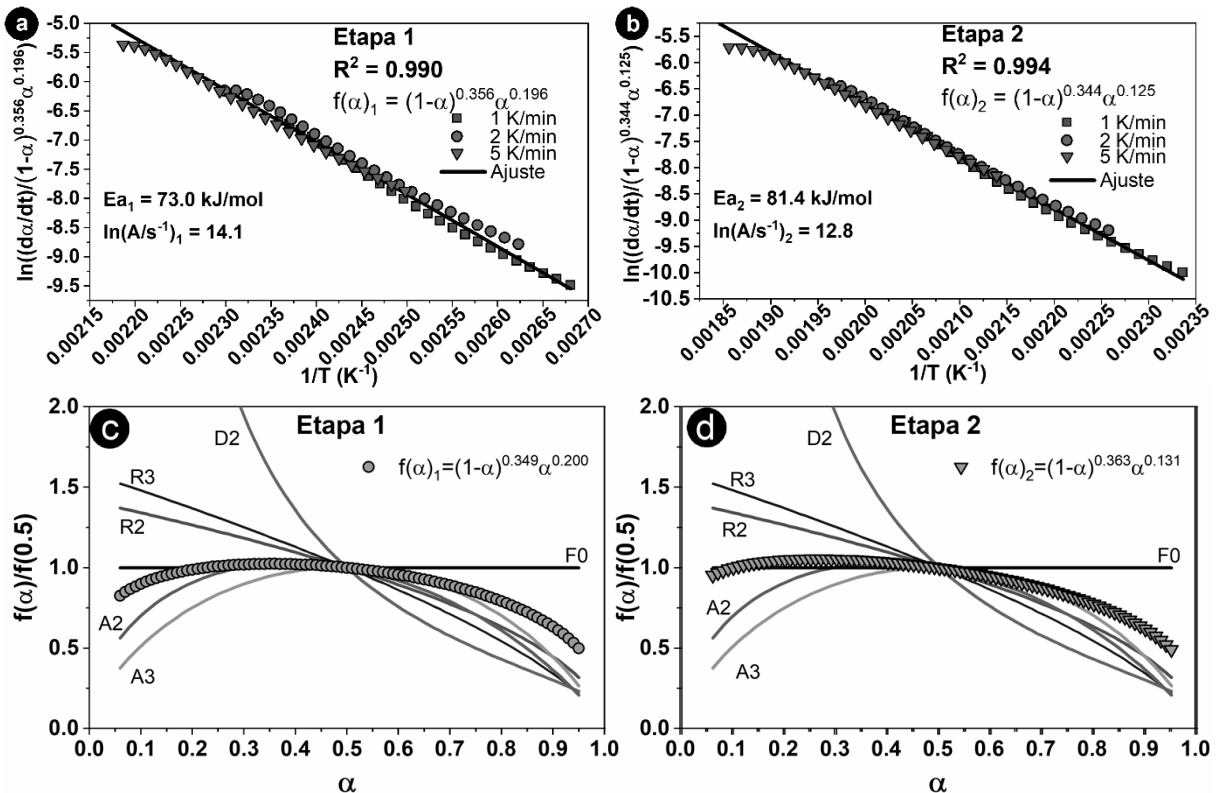


Figura 4. ACC de las etapas de gasificación de la mFSA

Los valores de n y m indican que la etapa 1 sigue un modelo A2 de nucleación y crecimiento; mientras que la etapa 2 se ajusta a un modelo F0 para conversiones de 0.0 a 0.6, que luego se desvía hacia un modelo cilindro contráctil (R2) o esfera contráctil (R2) debido a la disminución de la superficie expuesta del material [3]. En la Figura 5 se muestra la reconstrucción de las curvas experimentales con el modelo cinético obtenido.

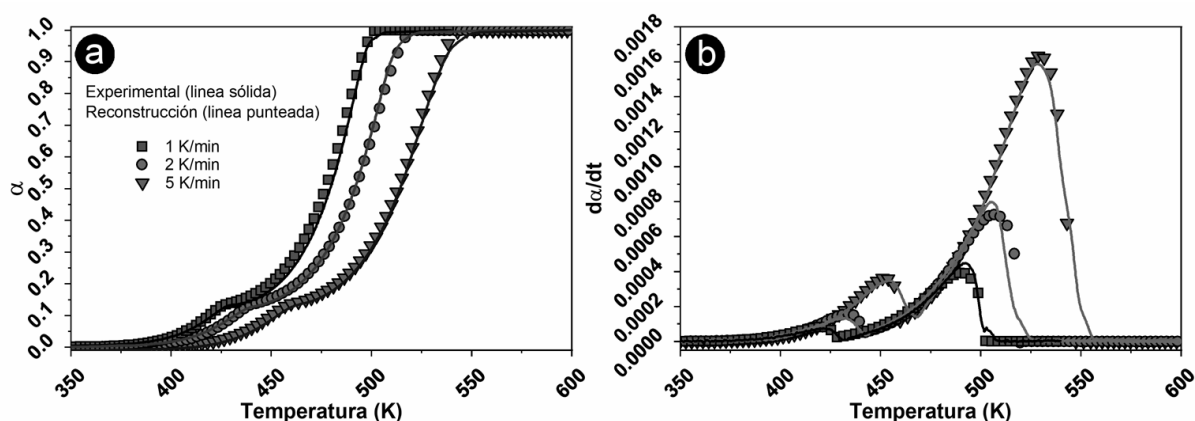


Figura 5. Reconstrucción de curvas experimentales con el modelo cinético obtenido

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo una mFSA como subproducto del proceso de extracción de Li a partir de α -espodumeno con NH_4HF_2 . El comportamiento térmico de la misma se analizó por termogravimetría no isotérmica a diferentes velocidades de calentamiento. Los parámetros cinéticos que cada etapa se estudiaron mediante deconvolución matemática de procesos superpuestos y análisis cinético combinado.

Finalmente, los modelos cinéticos obtenidos para cada etapa permitieron la reconstrucción de las curvas experimentales originales. Estos resultados tienen importantes implicaciones tecnológicas e industriales.

AGRADECIMIENTOS

A los doctores Antonio Perejón y Luis Pérez-Maqueda del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla por su participación en esta investigación.

REFERENCIAS

1. A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, “New insights into the thermal behavior and stability of ammonium bifluoride: non-isothermal thermokinetic analysis”. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*. 148, 4333–4344. 2023.
2. A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez. “Thermal and structural analysis of the reaction pathways of α -spodumene with NH_4HF_2 ”. *Thermochimica Acta*. 689, 178609. 2020.
3. A.C. Resentera, A. Perejón, M.R. Esquivel, L.A. Pérez-Maqueda, M.H. Rodriguez, “Thermal behavior of ammonium fluorosilicates complexes: Obtaining and kinetic analysis”. *Chemical Engineering Research and Design*. 182, 490–501. 2022.

ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE LiF CON SULFATO DE ALUMINIO: OPTIMIZACIÓN Y TESTEO EN EL SISTEMA α -ESPODUMENO/KF STUDY OF THE DISSOLUTION OF LiF WITH ALUMINUM SULFATE: OPTIMIZATION AND TESTING IN THE α -SPODUMENE/KF SYSTEM

Finno, J.¹, Pinna E.G.¹, Braga, P.², Rosales G.D.¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5501, Argentina.

²Centro de Tecnología Mineral (CETEM), Av. Pedro Calmon, 900, RJ, 21941-90, Brasil.
Contacto. gd_rosales@hotmail.com

RESUMEN

Los procesos de fluoración se han presentado como una alternativa a los procesos de extracción y recuperación de Li a partir de minerales y residuos electrónicos. Uno de los posibles productos es LiF, una sal insoluble en agua, lo que dificulta su aplicación para la síntesis de otros compuestos de Li. En este marco dependiendo de las demandas del mercado, puede ser necesario transformarlo en otro compuesto de litio para aplicaciones tecnológicas. Una alternativa interesante para la disolución de sales con baja solubilidad es mediante formación por complejos de coordinación. En este caso el Al forma complejos solubles muy estables con el anión F⁻, del tipo [AlF]²⁺, [AlF₂]⁺, [AlF₃], [AlF₄]⁻, [AlF₅]²⁻, [AlF₆]³⁻.

En este trabajo se propone una metodología para la disolución de LiF en medio neutro utilizando sulfato de aluminio como agente lixivante. La disolución del LiF fue modelada y optimizada por la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM). Los parámetros operativos investigados para la disolución de LiF fueron relación sólido/líquido (A), temperatura de reacción (B) y tiempo de lixiviación (C). Mediante esta metodología se obtuvo un modelo matemático utilizando RSM y se logró optimizar la extracción de Li

Finalmente, una vez obtenidas las condiciones óptimas de trabajo, se realizaron ensayos de disolución con muestras de LiF generadas por el proceso de extracción de Li desde α -espodumeno con KF.

Palabras Clave: LiF, espodumeno, lixiviación, Al₂(SO₄)₃.

ABSTRACT

Fluorination processes have been presented as an alternative to Li extraction and recovery processes from minerals and electronic waste. One of the possible products is LiF, a water-insoluble salt, which makes it hard to apply for the Li compounds synthesis. In this framework, depending on market demands, it may be necessary to transform it into another lithium compound for technological applications. An alternative for the solution of salts with low solubility is through formation by coordination complexes. In this case, Al forms very stable soluble complexes with the anion F⁻, of the type [AlF]²⁺, [AlF₂]⁺, [AlF₃], [AlF₄]⁻, [AlF₅]²⁻, [AlF₆]³⁻.

This work proposed a methodology for the LiF dissolution in a neutral medium using aluminum sulfate as a leaching agent. The LiF dissolution was modeled and optimized by Response Surface Methodology (RSM). The operational parameters investigated for the LiF dissolution

were solid/liquid ratio (A), reaction temperature (B) and leaching time (C). Through this methodology, using RSM, a mathematical model was obtained and it was possible to optimize the extraction of Li.

Finally, dissolution tests were carried out with LiF samples generated by the Li extraction process from α -spodumene with KF.

Keywords: LiF, spodumene, leaching, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

INTRODUCCIÓN

La gran demanda de compuestos de Li para el mercado de baterías de dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos ha llevado a que en los últimos años se hayan estudiado nuevos métodos de extracción de litio alternativos a los procesos industriales. Estas vías tienen la desventaja de trabajar con la fase β del mineral, a altas temperaturas en medios muy corrosivos, haciendo difícil su aplicación tanto a escala piloto como industrial [1].

Recientemente, se han desarrollado nuevas tecnologías de extracción de Li desde la fase natural del mineral con ácido fluorhídrico (HF), mezclas de HF/H₂SO₄ y CaF₂/H₂SO₄ [2 - 6] y mezclas de NaOH/Ca(OH)₂. El desafío que presentan estos procesos es el uso de reactores especiales que operen a altas presiones y temperaturas (>100°C) con reactivos muy corrosivos, lo que complica y encarece su aplicación a escala industrial.

Rosales y col. desarrollaron un nuevo proceso para la extracción de litio desde espodumeno por vía pirometalúrgica (reacciones sólido/sólido) utilizando como agente extractivo fluoruro de potasio (KF). El objetivo principal del mismo fue disminuir el consumo de agua (comparado con los procesos hidrometalúrgicos), la cantidad de etapas separativas y el consumo de energía del proceso global. Las condiciones óptimas de extracción se producen a 780°C durante 40 min de reacción [4]. Finalmente, se obtienen como productos de reacción los compuestos LiF y KAlSi_2O_6 (leucita), alcanzando una conversión del mineral del 95%. Uno de los inconvenientes del proceso es que el LiF tiene baja solubilidad por lo que dificulta su conversión en otras sales. En este marco dependiendo de las demandas del mercado, puede ser necesario transformarlo en otro compuesto de litio para aplicaciones tecnológicas. Una alternativa interesante para la disolución de sales con baja solubilidad es mediante formación de complejos de coordinación. En el caso particular del anión F⁻, el Al forma complejos solubles muy estables, del tipo $[\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{AlF}_2]^+$, $[\text{AlF}_3]$, $[\text{AlF}_4]^-$, $[\text{AlF}_5]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ [7].

En este trabajo se propone una metodología para disolución de LiF en medio neutro utilizando sulfato de aluminio como agente lixiviante. La disolución del LiF fue modelada y optimizada por la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM). Finalmente, una vez obtenidas las condiciones óptimas de trabajo, se realizaron ensayos de disolución con muestras de LiF generadas por el proceso de extracción de Li desde α -espodumeno con KF

METODOLOGÍA

Equipo experimental

Las pruebas de lixiviación de LiF se llevaron a cabo en un reactor cerrado de PVC de 250 mL utilizando un sistema de agitación magnética. Los reactivos sólidos y los productos se analizaron en un difractómetro Bruker-D4 Endeavor, con radiación CuK α (40KV/40mA). PANalytical Empyrean, Cu-K α operado a 40 kV y 30 mA.

La determinación de Li en los licores y sólidos se realizó por espectrometría de emisión atómica de llama (FAES) en un fotómetro de llama Digimed, Ionometer Alfanumérico.

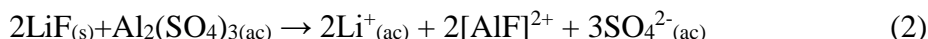
Materiales y Procedimiento

El LiF fue sintetizado a partir de LiCl (Biopack, pureza 98 % p/p), según la reacción (1) con

HF (Cicarelli, 50 % p/p) en cantidades estequiométricas.



El LiF sintetizado se lixivió utilizando soluciones de Al^{3+} preparadas con $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Alkemit, pureza 98% p/p). De acuerdo con la bibliografía, la disolución ocurriría según la Ecuación (2) [6]. Los parámetros operativos analizados fueron el tiempo de lixiviación (5 – 60 min), relación sólido-líquido (20 – 100 % p/p) y temperatura (25 – 60°C). Todos los experimentos de lixiviación se realizaron con una velocidad de agitación de 330 rpm.



La extracción de Li se cuantificó a partir de la cantidad de Li presente en los licores de lixiviación según la Ecuación (3).

$$\text{Extracción de Li (\%)} = \frac{\text{Li}_L}{\text{Li}_m} 100\% \quad (3)$$

donde Li_L es la cantidad de litio en el licor de lixiviación y Li_m es la cantidad nominal de litio en el sólido.

Análisis experimental

Se utilizó un Diseño Box Behnken, para obtener un modelo matemático predictivo que describa el proceso, revelando la correlación entre los factores y la respuesta. El diseño consistió en 15 experimentos con tres réplicas de punto central (Tabla 1). Los datos experimentales se ajustaron con una función polinomial de segundo orden o superior para construir un modelo matemático. Se utilizó ANOVA para analizar la importancia del modelo y los factores.

Tabla 1. Diseño experimental y resultados para la disolución LiF.

		Factor A	Factor B	Factor C	Respuesta
Std	Corrida	Relación S/L	Tiempo	Temperatura	Disolución de LiF
		g/mL	Min	T	%
6	1	100	32.5	25	44.7
13	2	60	32.5	42.5	63.7
5	3	20	32.5	25	83.1
9	4	60	5	25	53.8
4	5	100	60	42.5	58.5
7	6	20	32.5	60	82.4
11	7	60	5	60	64.1
3	8	20	60	42.5	95.04
10	9	60	60	25	58.8
1	10	20	5	42.5	83.05
14	11	60	32.5	42.5	69.9
15	12	60	32.5	42.5	69.9
8	13	100	32.5	60	52.9
2	14	100	5	42.5	43.2
12	15	60	60	60	67.1

Finalmente, una vez obtenidos los valores óptimos de extracción se procedió testearlos en una

muestra real. Para esto se mezclaron 5 g de α -espodumeno con 2,75 g de KF (Alkemint, pureza 99 % p/p) en un mortero manual durante 5 min. El mineral contiene 7,54 % p/p de Li_2O . La mezcla se colocó en una mufla y se calentó a 780°C durante dos horas [4]. Luego, el calcinado se lavó en 100 ml de agua destilada para eliminar el KF que no había reaccionado. Finalmente, los productos sólidos se lixiviaron en las condiciones óptimas teniendo en cuenta la cantidad de LiF que tiene la muestra. La extracción de Li en el licor se determinó según la Ecuación (3).

RESULTADOS

Modelado de mínimos cuadrados

Los resultados del diseño se analizaron utilizando (RSM) para obtener un modelo predictivo. Así, la relación entre los parámetros operativos y la respuesta se modela matemáticamente. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos (ANOVA) después del análisis de la respuesta.

Tabla 2. ANOVA para el modelo cuadrático reducido para la disolución de LiF

	Suma de cuadrados	df	Mean Square	Valor-F	Valor-p	
Modelo	2963.96	4	740.99	42.54	< 0.0001	Significativo
A- relación S/L	2602.45	1	2602.45	149.41	< 0.0001	
B-Tiempo	156.00	1	156.00	8.96	0.0135	
C-Temperatura	84.91	1	84.91	4.87	0.0517	
C ²	120.60	1	120.60	6.92	0.0251	
Residual	174.18	10	17.42			
Falta de ajuste	148.55	8	18.57	1.45	0.4709	no significativo
Error puro	25.63	2	12.81			
Cor Total	3138.13	14				
Desv. Est.	4.17		R²	0.9445		
Media	66.01		R² ajustado	0.9223		
C.V. %	6.32		R² predicho	0.8677		

Según el análisis ANOVA, el valor de p del modelo cuadrático reducido <0,0001 implica que es significativo ($p < 0,05$). Para el análisis de la disolución los factores A, B, C y C² son términos significativos para el modelo. El R² previsto de 0,9445 está razonablemente de acuerdo con el R² ajustado de 0,9223 (la diferencia en cada caso es inferior a 0,2).

Por otro lado, la falta de ajuste no es significativa respecto al error puro, lo que implica que los modelos se ajustan adecuadamente. De esta manera este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

La ecuación (4) presenta la representación matemática de los modelos con variables reales que describen ambas respuestas. Esta ecuación permite hacer predicciones sobre la respuesta dentro del espacio experimental.

$$Li (\%) = 49.44366 - 0.450906 A + 0.160578 B + 1.76364 C - 0.0018559 C^2 \quad (4)$$

En la Figura 1 se muestran los gráficos de superficie de respuesta obtenidos mediante RSM para la disolución de LiF.

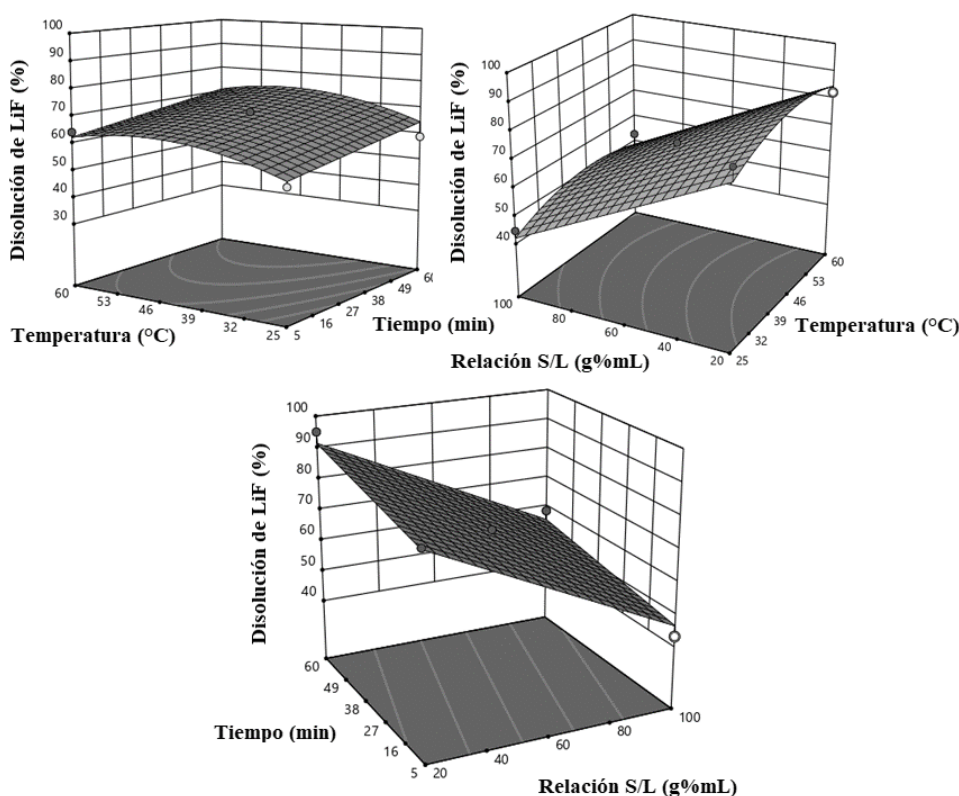


Figura 1. Gráfico de superficie de respuesta obtenido por RSM para la disolución de LiF.

La Figura 1 muestra que la variable operativa que ejerce un mayor efecto sobre la disolución del LiF es la relación S/L. Los mejores valores de extracción se alcanzan trabajando con una relación S/L de 20 g/mL. Esto se debe a que para mayores relaciones S/L la solución lixivante queda muy concentrada en iones solubles lo que dificulta la disolución del LiF. Sin embargo, trabajando con una relación al 20 g/mL (2 g LiF – 100mL) se supera ampliamente la solubilidad del LiF (0,134 g LiF – 100mL). La temperatura y el tiempo de reacción tienen un efecto positivo en la disolución del LiF, aunque su efecto es menos marcado que la relación S/L.

La optimización del modelo se realizó mediante la función de deseabilidad. Según la superficie de respuesta, las condiciones óptimas para la disolución del LiF fueron: relación S/L, 20 g/mL; tiempo de reacción 31 min y temperatura, 45°C. Bajo estas condiciones se obtendrían disoluciones de LiF del 87%. Las condiciones óptimas sugeridas fueron corroboradas experimentalmente por triplicado, obteniendo valores de $84 \pm 7\%$.

Testeo para el sistema α -espodumeno/KF

Los ensayos de disolución con la muestra obtenida luego de la calcinación del mineral con KF y posterior lavado fueron realizados en las condiciones óptimas obtenidas en la sección anterior. Bajo estas condiciones se alcanzó una disolución del LiF del 83,7%. En la Figura 2 se presentan los DRX de la muestra antes y después del proceso de disolución. Se puede observar que en el sólido de partida (muestra calcinada y lavada) se encuentran los compuestos leucita y LiF. Luego del ensayo de disolución con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se observa que prácticamente desaparece la fase LiF, quedando leucita como producto final.

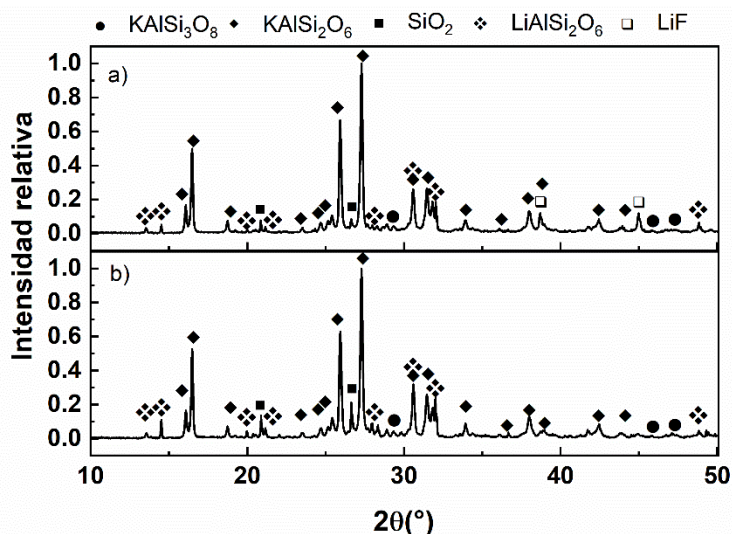


Figura 2. Muestra calcinada y lavada, a) sin lixiviar y b) lixiviada en las condiciones óptimas.

CONCLUSIONES

En esta investigación Se optimizó la disolución de fluoruro de litio utilizando sulfato de aluminio como agente lixiviante. Se obtuvo un modelo matemático utilizando RSM para predecir la respuesta en cualquier punto del dominio experimental ($R^2 = 0,9445$). Los parámetros operativos investigados fueron el tiempo de lixiviación, la relación S/L y la temperatura. Se seleccionaron como la combinación óptima para obtener una extracción del $84 \pm 7\%$ de Li los siguientes parámetros: tiempo de lixiviación, 31 min; relación S/L, 20g% mL y temperatura, 45°C .

El modelo obtenido se probó con éxito en el sistema KF/ α -espodumeno. Los resultados indicaron que el 83,7% del LiF se disuelve, lo que coincide con los resultados obtenidos por RSM.

REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of Extractive Metallurgy". Editorial Wiley-VCH. 1997.
2. A. Karrech, M.R. Azadi, M. Elchalakani, M.A. Shahin, A.C. Seibi. "A review on methods for liberating lithium from pegmatities", Mineral Engineering, 145. 2020.
3. G.D. Rosales, M del C. Ruiz, M. H. Rodriguez. WNovel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF", Hydrometallurgy, 147–148, 1–6. 2014.
4. G.D. Rosales, A.C.J. Resentera, J.A. Gonzalez, R.G. Wuilloud, M.H. "Rodriguez, Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching", Chemical Engineering Research and Design, 150 320–326. 2019.
5. G. D. Rosales, A.C. Resentera, P. Braga, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, "Simple process for lithium extraction from α -spodumene with potassium fluoride: Modeling and optimization" Chemical Engineering Research and Design. 191 319-324.
6. A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez. "Low-temperature lithium extraction from α -spodumene with NH_4HF_2 : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks", Chemical Engineering Research and Design, 167 73–83. 2021.
7. Rodriguez D. Lisbona, K. Steel. "Recovery of fluoride values from spent pot-lining: Precipitation of an aluminium hydroxyfluoride hydrate product", Separation and purification technology, 61 182-192. 2008.

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CLORACIÓN DE ESPODUMENO CON CLORURO DE CALCIO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORURO DE LITIO

OPTIMISATION OF THE CHLORINATION PROCESS OF SPODUMENE WITH CALCIUM CHLORIDE TO OBTAIN LITHIUM CHLORIDE

Barbosa, L.¹, González, E.¹, Orosco, P.²

¹ Instituto de Investigación en Tecnología Química (CONICET - UNSL), Almirante Brown 1455, CP 5700, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy (CONICET-UNJu), Juan A. Rojas esq. San Martín, CP 4612, Argentina. Contacto: lucia.ib100@gmail.com

RESUMEN

La demanda de litio ha aumentado enormemente por su aplicación en el sector energético. Las pegmatitas constituyen el segundo gran recurso de litio. El espodumeno es el mineral con mayor contenido de litio en las pegmatitas. En el presente trabajo se estudió el proceso de cloración del mineral espodumeno de la mina "Las Tapias" de la provincia de Córdoba en atmósfera de aire usando como agente clorante CaCl_2 para producir LiCl . Además, se añadió grafito al sistema para minimizar las pérdidas del producto por liberación de parte del producto volátil generado y mejorar el rendimiento del proceso. Se estudió el efecto de la temperatura (900 - 1050 °C) y del tiempo de reacción (30 - 120 min) sobre la reacción de cloración. Los reactivos y productos se analizaron por diversas técnicas: espectrometría de absorción atómica (AAS), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de rayos X dispersiva en energía (EDXS). Se determinó que la reacción de cloración es efectiva en atmósfera de aire. Además, la presencia de grafito disminuye la cantidad de LiCl que volatiliza y es removido del sistema, evitando así también que el litio se incorpore en el crisol o en el material cerámico del reactor. Estos resultados indican que la cloración de β -espodumeno con CaCl_2 tiene potencial de ser aplicada a una mayor escala.

Palabras Clave: espodumeno, cloruro de calcio, cloruro de litio, grafito.

ABSTRACT

The demand for lithium has increased enormously due to its application in the energy sector. Pegmatites are the second largest lithium resource. Spodumene is the key lithium-bearing mineral in pegmatites. In the present work, the chlorination process of spodumene ore from the "Las Tapias" mine in the province of Cordoba was studied in an air atmosphere using CaCl_2 as the chlorinating agent to produce LiCl . In addition, graphite was added to the system to minimize product loss through the release of the volatile product and improve the process yield. The effect of temperature (900 - 1050 °C) and reaction time (30 - 120 min) on the chlorination reaction was studied. The reagents and products were analyzed by different techniques: atomic absorption spectrometry (AAS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDXS). It was determined that the chlorination reaction is effective in air atmosphere. In addition, the presence of graphite decreases the

quantity of LiCl that is volatilized and removed from the system. These results indicate that the chlorination of spodumene with CaCl₂ could be applied on a larger scale.

Keywords: spodumene, calcium chloride, lithium chloride, graphite.

INTRODUCCIÓN

El litio se aplica ampliamente en la industria de alta tecnología debido a que ofrece una combinación de propiedades físicas y químicas excepcionales. Así, el consumo global de litio experimentó un gran aumento en los últimos años. De igual manera, la producción mundial de litio se incrementó debido principalmente a la fuerte demanda de baterías de iones litio y al incremento del precio de dicho metal por la limitada oferta que existe. Por lo tanto, la seguridad del suministro de litio se ha convertido en una prioridad importante en el sector tecnológico a nivel mundial para poder satisfacer la demanda. Las principales fuentes de litio son de tres tipos: salmueras y evaporitas relacionadas, pegmatitas y rocas sedimentarias. Actualmente, la mayor producción de litio se obtiene a partir del mineral espodumeno (LiAlSi₂O₆), que es la pegmatita con mayor contenido de litio. En la República Argentina, los principales depósitos de espodumeno se encuentran en las provincias de San Luis, Córdoba, Catamarca, y Salta.

El espodumeno se presenta naturalmente en forma monoclinica (C2/c) como miembro del grupo de los piroxenos y se encuentra asociado a cuarzo, albita, microclino y micas en yacimientos pegmatíticos. La composición química estequiométrica pura del espodumeno consiste en 8,0 % p/p de Li₂O, 27,4 % p/p de Al₂O₃ y 64,6 % p/p de SiO₂. Los procesos industriales más comunes para la extracción de litio a partir de espodumeno requieren la conversión de la forma α -espodumeno a temperaturas elevadas (1000-1100 °C) a la forma β -espodumeno para generar un material poroso que es más susceptible a una digestión ácida o alcalina para la extracción de litio [1]. En investigaciones previas del grupo, se estudió la extracción de litio desde β -espodumeno mediante cloración con CaCl₂ en atmósfera inerte de N₂, obteniéndose altos grados de extracción [2]. Sin embargo, el proceso requiere mejorar el rendimiento debido a que durante el proceso parte del LiCl que volatiliza se libera del sistema y se incorpora en el crisol y en el reactor; dicho ataque puede inducir roturas en los mismos. En el presente trabajo se investiga la cloración de desde β -espodumeno mediante cloración con CaCl₂ en atmósfera de aire con agregado de grafito para capturar el litio volátil.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El mineral espodumeno proviene de la mina “Las Tapias”, provincia de Córdoba, Argentina. Este mineral se sometió a una reducción de tamaño y luego fue molido en un molino de anillos. La muestra en polvo resultante se calcinó en una mufla 1050 °C durante 30 min para producir la transformación de la fase α a la β . El mineral calcinado fue caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), espectroscopia de absorción atómica, microscopia de electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDXS, por sus siglas en inglés). El agente clorante utilizado fue CaCl₂·H₂O grado analítico marca Mallinckrodt. El β -espodumeno y el CaCl₂·H₂O se mezclaron en proporciones de manera tal de obtener la mezcla β -espodumeno/CaCl₂ 75/25 %p/p. Además, se usó grafito 99,99 %p/p marca Fluka.

Equipo

Las calcinaciones se llevaron a cabo en una mufla marca ORL calefaccionada por varillas de carburo de silicio. Los ensayos de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro Rigaku Ultima IV type II. Se obtuvieron micrografías y microanálisis de las muestras de β -espodumeno y las mezclas calcinadas en un microscopio electrónico Leo 1450VP y un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) Génesis 2000, respectivamente. Se determinó el contenido de litio y calcio en las soluciones obtenidas a partir del proceso de cloración en un equipo de absorción atómica Shimadzu modelo AA- 6800.

Procedimiento

El grafito se colocó en un crisol de porcelana acomodando la muestra en la base y en las paredes del crisol de manera tal de obtener un hueco en forma de cono. En dicho hueco se colocó la mezcla β -espodumeno/ CaCl_2 , seguidamente se tapó con más grafito y finalmente se tapó el crisol. El mismo se llevó a la mufla y se inició el programa de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de trabajo. La muestra se mantuvo a dicha temperatura durante el periodo de reacción deseado. Se realizaron ensayos a temperaturas de 900, 950 y 1050 °C y tiempos de 30 y 120 min. Luego de cumplido el periodo de reacción, la muestra se dejó enfriar. A continuación, se separó la muestra calcinada del grafito raspando cuidadosamente el grafito con una espátula. Esto fue posible ya que la muestra calcinada queda en forma de bloque. Ambos se lavaron con agua destilada a 70 °C bajo agitación durante 30 min. La suspensión obtenida se filtró y la solución filtrada se llevó a un matraz de 250 mL para determinar las concentraciones de Li y Ca por AAS. La muestra retenida en el papel de filtro se secó en una estufa a 70 °C y luego la muestra seca se analizó por DRX, SEM y EDXS.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización del mineral

La Figura 1 muestra la caracterización del mineral mediante XRD. El difractograma de la muestra obtenida luego de la molienda (Figura 1a) indica que la muestra mineral está compuesta por α -espodumeno como fase mayoritaria y por cuarzo como fase minoritaria. El difractograma de la muestra mineral calcinada a 1050 °C por 30 min confirma la transformación de fase debido a la presencia de la fase β y la ausencia de la fase α . La Figura 2 presenta micrografías de la muestra mineral calcinada. Una vista general de la muestra (Figura 2a) indica que está compuesta por partículas con una amplia distribución de tamaños. La Figura 2b presenta una magnificación de la partícula de mayor tamaño observada en la Figura 2a; se puede notar que tiene una forma irregular con un cierto grado de porosidad. La relación atómica Si/Al = 2,5 obtenida mediante el análisis EDXS realizado sobre la partícula donde marca la cruz se aproxima a la relación Si/Al = 2 del β -espodumeno. Además, la Figura 2c exhibe una partícula compacta de forma alargada. Dicha partícula está compuesta por K, Al, Si, O y en forma minoritaria por Ti de acuerdo con el análisis EDXS realizado en la zona marcada con un triángulo. Esta partícula puede tratarse de un mineral de K presente en la muestra como impureza no cristalina ya que no fue detectada por XRD. La muestra mineral calcinada fue sometida a fusión ácida con H_2SO_4 y HF para poder realizar medidas de AAS. Los resultados de AAS (Figura 3) revelan que la muestra mineral contiene 7,81 % p/p de Li_2O . Además, se puede notar que están presentes varias impurezas metálicas (Fe, As, Ca, Zn, Na, K, Cu, Cd, Rb, Cs), siendo el Fe la impureza de mayor concentración.

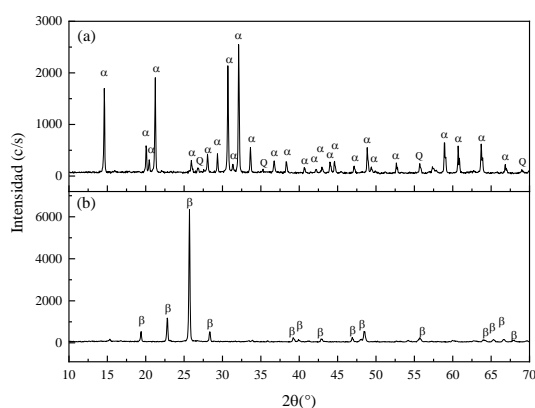


Figura 1. Difractograma de la muestra mineral: (a) sin calcinar y (b) calcinada a 1050 °C por 30 min.

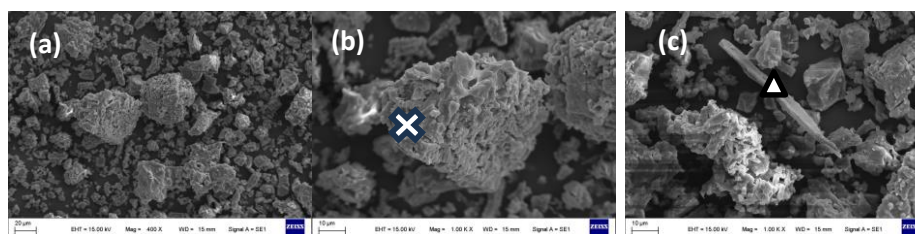


Figura 2. Micrografías de la muestra mineral calcinada a 1050 °C por 30 min.

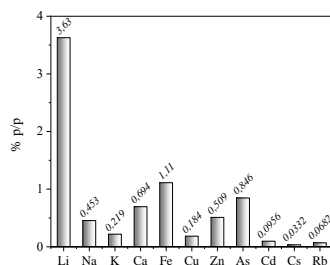


Figura 3. Composición de la muestra mineral.

Cloración de β -espodumeno con CaCl_2 en presencia de grafito

La Figura 4 presenta los difractogramas de la muestra obtenida luego de los procesos de cloración, lavado y secado. El difractograma de la cloración de β -espodumeno a 900 °C durante 2 h indica que la reacción tuvo lugar, ya que la intensidad de los picos de la fase β -espodumeno disminuye marcadamente en comparación con los picos de la muestra de partida. Además, se identifican las fases de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y wollastonita (CaSiO_3) que también son productos de la reacción de cloración ($2\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{CaCl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl} + 2\text{SiO}_2 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [2]. Las micrografías de esta muestra confirman lo detectado por XRD puesto que se identificaron dos tipos partículas: partículas porosas con morfología irregular (Figura 5a) y con relación Si/Al cercana a 2 según el análisis EDXS y partículas formadas por placas apiladas de forma irregular y composición similar a la fase anortita. De manera similar, el difractograma de la cloración de β -espodumeno a 950 °C durante 2 h muestra una disminución de los picos de β -espodumeno y la presencia de las fases anortita y wollastonita. En este caso, las micrografías

de esta muestra Figura 6 confirman lo detectado por XRD, puesto que se identificaron partículas que tienen zonas de placas aglomeradas cuya composición determinada por EDXS realizado donde indica la cruz (Figura 6a) es similar a la composición de la anortita y zonas de superficie lisa cuya composición analizada por EDXS realizado donde marca el triángulo (Figura 6b) indica una relación Si/Al similar a la de β -espodumeno. Esta última observación puede indicar que el progreso de la fase anortita se lleva a cabo a expensas de la fase de β -espodumeno. Para el caso de la cloración a 1050 °C durante 30 min se identificó una fase de aluminosilicato de litio de composición no estequiométrica ($\text{Li}_{0.6}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_6$) y anortita. La fase con menor contenido de litio indica que la extracción de litio es significativa. De acuerdo con el análisis SEM, se pudieron identificar partículas que tienen zonas de superficie lisa (Figura 7a) cuyo análisis EDXS realizado donde marca la cruz indica una relación Si/Al mayor que 2 lo que concuerda con la relación Si/Al de la fase $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_6$ y partículas con forma de placas de composición similar a la anortita. En la misma muestra también se observan partículas constituidas solamente de placas aglomeradas, lo cual indica un progreso importante de la reacción de cloración.

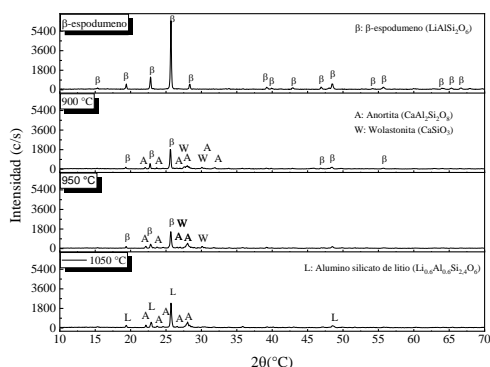


Figura 4. Difractograma de la mezcla β -espodumeno/ CaCl_2 calcinada a distintas temperaturas por 2 h.

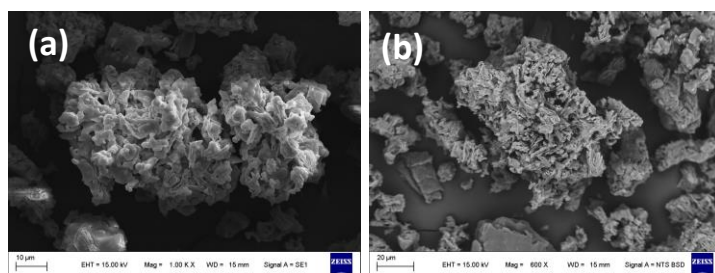


Figura 5. Micrografías de partículas de la muestra calcinada a 900 °C por 2 h.

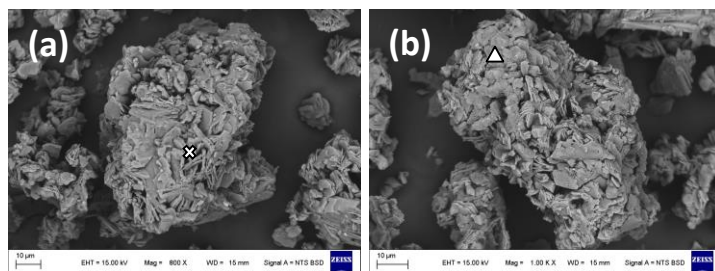


Figura 6. Micrografías de partículas de la muestra calcinada a 950 °C por 2 h.

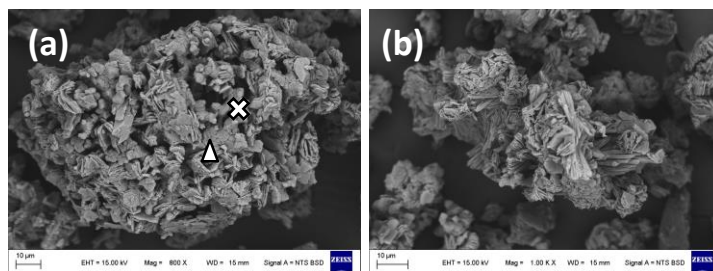


Figura 7. Micrografías de partículas de la muestra calcinada a 1050 °C por 30 min.

Finalmente, para confirmar que la extracción de litio es efectiva se determinó la concentración de Li y Ca en el líquido de filtrado obtenida después de lavar la mezcla reaccionante (Tabla 1). Se puede observar que, al aumentar la temperatura, aumenta la concentración de Li en la solución de filtrado por ende la recuperación de litio como LiCl. También aumenta la concentración de calcio, indicando que quedo remanente CaCl₂ sin reaccionar. Además, se detecta la presencia de Li en la solución de filtrado proveniente del lavado del grafito. Por lo que se confirma que el grafito que rodea la mezcla reaccionante logra capturar el LiCl volátil producido durante la reacción de cloración. De acuerdo con la Tabla 1, también retiene el CaCl₂ volátil sin reaccionar.

Tabla 1. Concentración de Li y Ca en la solución de filtrado (ppm)

Temperatura (°C)	Filtrado del lavado de la mezcla reaccionante calcinada		Filtrado del lavado de grafito	
	Li	Ca	Li (ppm)	Ca
900	1,67	6,09	-	-
950	17,74	32,45	15,27	30,64
1050	132,34	885,45	4,66	16,09

CONCLUSIONES

La reacción de cloración de β -espodumeno con CaCl₂ es efectiva en atmósfera de aire y la extracción de litio aumenta con la temperatura. Sin embargo, la reacción no es completa ya que queda Li sin reaccionar. El grafito logra capturar el LiCl producido y que tiene una presión de vapor suficiente para se produzca una volatilización parcial. Esto evita pérdidas de producto y daños en los crisoles y en el reactor por incorporación de litio. En futuras investigaciones se debe aumentar el tiempo de reacción a 1050 °C ya que es la temperatura a la que se obtuvo la mayor extracción de Li.

REFERENCIAS

1. M. G. Aylmore, K. Merigot, W. D.A. Rickard, N. J. Evans, Bradley J. McDonald, Enej Catovic, Peter Spitalny. "Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium". Minerals Engineering. 119; 137-148. 2018.
2. L. I. Barbosa, J. A. González, M. D. C. Ruiz. "Extraction of lithium from b-spodumene using chlorination roasting with calcium chloride" Thermochimica Acta. 605; 63–67. 2015.

DETERMINACIÓN DE LAS RUTAS DE PROCESAMIENTO EN MUESTRAS DE ORO UTILIZANDO LA LIXIVIACIÓN DE DIAGNOSTICO (DL), Y COMPARANDO CON MÉTODOS MINERALÓGICOS ACTUALES Y ENSAYOS EN FRASCOS

Héctor Arias; German Rodriguez; Fernando Torres

Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca. Maximio Victoria N° 55 (4700). Catamarca, Argentina. ftorres@tecno.unca.edu.ar

RESUMEN

La caracterización de un mineral de oro es una parte fundamental para conocer la manera en la que se encuentra en una muestra de mineral, sea esta una mena refractaria o no. El oro visible puede ser detectado mediante las técnicas convencionales de la mineralogía y últimamente mediante técnicas de barrido como el método Quemscam[®] de manera cuantitativa ya que combina microscopía con análisis químicos. En general, los minerales de oro se pueden clasificar como "free milling" (libre a la molienda) y "refractarias" según su respuesta a la lixiviación con cianuro. Si bien se pueden lograr fácilmente altas recuperaciones a partir de las menas oxidadas, los minerales de oro refractarios se caracterizan por las bajas extracciones en una lixiviación con cianuro convencional, presentando casos extremos con valores cercanos a cero, es el caso de las menas con efecto "preg-robbing por la presencia de materia carbonosa. La refractabilidad de los minerales de oro puede deberse principalmente a las características mineralógicas inherentes, con particular referencia al modo y asociación y especialmente a su tamaño. En algunos tipos de menas, el oro puede no ser detectado por los métodos mineralógicos, debido a que se ha comprobado su presencia en tamaños menores al micrón, es decir "oro no visible" y "oro en solución sólida u oro coloidal" (0,1 a 0,01 micrones), particularmente en menas donde se encuentra asociado u ocluido en piritita y arsenopiritita, una asociación preferida del oro en los sulfuros. La determinación precisa de la distribución del oro visible y no visible en una mena es esencial para determinar como se comportará en un circuito de recuperación tradicional. Una caracterización completa debe identificar los minerales que lo contienen o en el que se encuentra ocluido, mostrar la fracción de oro en cada uno de ellos e indicar cómo se asocia con los minerales. Con esta información es posible determinar la susceptibilidad de un mineral a diferentes opciones de procesamiento y cual será la recuperación máxima que se podrá obtener, lo que nos permitirá evaluar los procesos. Se presentan los resultados de un estudio DL (Diagnostic Leaching) en muestras portadoras de oro, en mineral oxidado y en mineral refractario con matriz carbonosa y se comparan sus resultados con la mineralogía clásica y avanzada y ensayos en botellas.

Palabras Clave: menas de oro; lixiviación; refractabilidad; recuperación.

ABSTRACT

The characterization of a gold mineral is a fundamental part of knowing how it is found in a mineral sample, whether it is a refractory ore or not. Visible gold can be detected using conventional mineralogy techniques and more recently using scanning techniques such as the Quescam[®] method in a quantitative way, since it combines microscopy with chemical analysis. In general, gold ores can be classified as "free milling" and "refractory" based on their response to cyanide leaching. While high recoveries can easily be achieved from

Oxidized ores, Refractory gold minerals are characterized by low extractions in conventional cyanide leaching, presenting extreme cases with values close to zero, as is the case of ores with a “preg-robbing” effect due to the presence of carbonaceous matter. gold may be due mainly to inherent mineralogical characteristics, with particular reference to mode and association and especially to size. In some types of ores, gold may not be detected by mineralogical methods, because its presence has been proven in sizes less than a micron, that is, “non-visible gold” and “gold in solid solution or colloidal gold” (0.1 to 0.01 microns), particularly in ores where it is associated with or occluded in pyrite and arsenopyrite, a preferred association of gold in sulphides. Accurate determination of the distribution of visible and non-visible gold in an ore is essential to determine how it will perform in a traditional recovery circuit. A complete characterization must identify the minerals that contain it or in which it is occluded, show the fraction of gold in each of them and indicate how it is associated with the minerals. With this information it is possible to determine the susceptibility of a mineral to different processing options and what will be the maximum recovery that can be obtained, which will allow us to evaluate the processes. The results of a DL (Diagnostic Leaching) study on gold-bearing samples, oxidized ore and refractory mineral with a carbonaceous matrix are presented, and its results are compared with classical and advanced mineralogy and bottle rolls tests.

Keywords: gold ores; leaching; refractability; recovery.

INTRODUCCIÓN

Las menas complejas de oro, constituyen una problemática particular en la metalurgia actual. La manera en la que se comportan a la lixiviación las hace considerarlas como “refractarias”. Los métodos mineralógicos utilizados para predecir el comportamiento a la lixiviación que hoy se disponen son: La mineralogía tradicional, y la Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy (Quemscam), estos dos métodos presentan ventajas y desventajas y brindan información al metalurgista para determinar la “ruta” de tratamiento y estimar las recuperaciones, sin embargo, los métodos descritos son útiles para caracterizar menas de oro “visibles”, es decir en rangos de tamaños superiores a $0.1 \mu\text{m}$, pero no se pueden usar en las menas que contienen oro “no visible”, es decir aquellas definidas por Chryssoulis and Cabri (1990) como menas en las que el oro se encuentra como oro en “solución sólida” y oro “coloidal” en un rango de tamaños entre $0.1 \mu\text{m}$ to $0.001 \mu\text{m}$, para estos casos hoy existe la tecnología de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es una técnica utilizada para analizar la composición de superficies sólidas y películas delgadas mediante la pulverización catódica de la superficie de la muestra con un haz de iones primarios enfocado y la recolección y el análisis de iones secundarios expulsados. Las menas carbonáceas también presentan el “oro superficial” se refiere al oro detectado en la superficie de partículas minerales. El oro superficial es el resultado de la sorción, deposición reductora (enchapado), precipitación y posiblemente deposición de intercambio iónico de soluciones que contienen oro, y es clásico que se presente en menas carbonáceas. Los ensayos metalúrgicos en botellas ó columnas con todas sus variantes, deben tener en cuenta los estudios mineralógicos previos, y de esta manera nos permiten conocer más sobre los resultados obtenidos para definir la vía de procesamiento mas adecuada al mineral problema.

PARTE EXPERIMENTAL: RESULTADOS

A. Muestra oxidada:

A.1. Esta compuesta por matrices ricas en cuarzo±carbonatos de grano fino que incorporan minerales de sulfuro anhídrico y sulfosales. El oro, se encuentra como oro libre y en menor proporción asociado a la ganga no metálica, solo en un porcentaje mínimo se encuentra ocluido principalmente en cuarzo.

A.2. Diagnostic leaching a la muestra oxidada portadora de oro con los siguientes datos de entrada:

Tabla 1: Datos muestra oxidada a

Ley de Cabeza [mg/kg=g/tn]	1,975
Peso inicial [g]	249,1
Peso inicial [kg]	0,2491
Fino cabeza [mg]	0,4919725

Tabla 2: Recuperación de oro DL por etapa muestra oxidada.

N°	Etapa	Extrac.Au (%) Cabeza Calculada	Comportamiento del Oro
1	1° Lixiviación Cianurada	88,0 %	Oro libre.
2	Lixiviación Acida HCl/ 2° Lixiviación cianurada	6,0 %	Oro asociado con carbonato.
3	Lixiviación Acida H2SO4/ 3° Lixiviación cianurada	1,0 %	Oro asociado a sulfuros secundarios como pirrotita.
4	Lixiviación Acida HNO3/ 4° Lixiviación cianurada	2,0 %	Oro asociado a minerales de sulfuros primarios como pirita y arsenopirita.
5	Residuo	3,0 %	Oro ocluido en silicatos.

A.3. Mineralogía por Quemscam: La muestra oxidada no fue estudiada por este método, principalmente debido al costo elevado de la técnica y como puede verse en la tabla 2, la recuperación con solución cianurada prácticamente extrae todo el oro disponible.

B. Muestra Sulfurada con efecto preg-robbing refractaria al cianuro.

B.1. Caracterización del oro:

El oro se presenta como oro nativo. Grado de Liberación y Oclusión:
 •Liberado en un 34,41%.
 • Ocluido en un 65,59% en la ganga no metálica.

B.2. Diagnostic Leaching a la muestra sulfurada: Se partió de una muestra con peso inicial de 1 Kg de mineral, la ley de cabeza analizada fue de 1,08 g/t, con un P80 de 74 micrones. (#200)

N°	Etapa	Extrac.Au (%) Cabeza Calculada	Oro
1	1° Lixiviación Cianurada	14,1 %	"Oro libre"
2	Lixiviación Acida HCl/ 2° Lixiviación cianurada	0,0 %	"Oro asociado con carbonato"
3	Lixiviación Acida H2SO4/ 3° Lixiviación cianurada	0,0 %	" Oro asociado a sulfuros secundarios como pirrotita"
4	Lixiviación Acida HNO3/ 4° Lixiviación cianurada	18,2 %	"Oro asociado a minerales de sulfuros primarios como pirita y arsenopirita"
5	Residuo	67,7 %	"Oro ocluido en silicatos"

Tabla 3: Diagnostic leaching a muestra sulfurada. Recuperación por etapa.

B.3.Mineralogía por Quemscam muestra sulfurada y con efecto preg-robbing: Se ejecutó un estudio de caracterización mineralógica Qemscam. Se utilizó la metodología TIMA-X con un análisis LA (Liberation Analisis), mas la reconciliación química. No se encontró oro visible por la técnica utilizada. Se puede inferir que el oro se encuentra entonces en granos de tamaño mas finos que 0,5 micrones o que se encuentra como “oro en solución sólida” ú oro “coloidal”, con alguno de los minerales metálicos presentes en la muestra. En este tipo de menas doblemente refractarias está descripta la factibilidad que el oro podría encontrarse en tamaños sub-microscópicos.

B.4. Ensayos de botellas (bottle rolls) a la muestra sulfurada: Se realizaron 6 ensayos en botellas, utilizando concentraciones variables de tiosulfato de amonio, hidróxido de amonio y cobre como sulfato de cobre, como vía alternativa al cianuro y debido a la baja adsorción del complejo oro-tiosulfato al carbón que se encuentra en la matriz de esta muestra. La tabla 3 presenta los resultados. Cabe aclarar que los ensayos en botellas con solución cianurada dieron recuperaciones cercanas a 0%.

Tabla 3: Ensayos en botellas con Tiosulfato de amonio

Numero de ensayo	Ley de Cabeza (gr/Tn)	Granulometria	Peso mineral (gr)	Volumen Solución (mL)	Tiempo (Hs)	[S ₂ O ₃ (NH ₄) ₂]	[NH ₄ OH]	[SO ₄ Cu] x5H ₂ O	Recuperación (%)
1	1,16	# -10	1.435	2.153	24	0,8M	-	-	29,31
2	1,16	# -10	1.430	2.145	24	0,8M	-	0,05M	34,48
3	1,16	# -10	1.470	2.205	24	0,8M	0,2M	0,05M	40,52
4	1,21	Pulverizada	1.350	2.025	24	0,8M	0,2M	0,05M	15,70
5	1,24	# - 10	955	1.432	24	0,8M	0,2M	0,05M	30,65
6	1,01	# - 10	1.620	2.430	24	0,5M	0,2M	0,05M	18,81

Discusión y Conclusiones:

- Para la mena oxidada el Diagnostic leaching entrega una herramienta valiosa para anticipar la recuperación a obtener, siendo una técnica química que, bien ajustada y protocolizada, es de bajo costo comparada con Quemscam, sin embargo Quemscam tiene la ventaja de la reconciliación química, siempre en el campo del “oro visible”.
- Para la muestra “oxidada” de oro, la ruta de la cianuración resulta evidentemente la adecuada, por la distribución y tamaño promedio menor a 30 μm del oro en la muestra y la escasa complejidad de la mena en asociación con ganga y la oclusión en muy bajo porcentaje en ganga no metálica.
- Para la mena sulfurada, Diagnostic leaching indica que solo un 14,1 % del oro se encuentra liberado (etapa 1), mientras que un 18,2 % se encuentra asociado a ganga no metálica, pirita y arsenopirita, mientras el 67,7 % se encuentra ocluido en silicatos. Si tenemos en cuenta que Quemscam no observó oro al menos en las probetas que se estudiaron, los ensayos con tiosulfato de amonio ejecutados indican que la recuperación máxima alcanzada (Tabla 3-ensayo 3) es del 40,52 %, valor que si lo comparamos con la mineralogía tradicional puede interpretarse que el lixivante solo extrae el oro liberado (34,41%).
- Puede observarse la correspondencia entre la mineralogía tradicional (microscopia) y DL en relación al oro ocluido, 67,7% (DL) 65,5% (microscopia) y también con los ensayos en botellas (59,5%) para el ensayo que dio la máxima recuperación de oro.
- Debido a que la muestra sulfurada presenta carbon en su matriz, una posible vía alternativa sería la flotación del carbón y luego el tratamiento con cianuro/tiosulfato.
- El poder de adsorción de oro del carbón de la mena, hace pensar que compite con el carbón activado, dado que los ensayos con CIL no mejoran significativamente la recuperación de oro.
- No saber en dónde se aloja el oro sub-microscópico pone límites en el análisis de los resultados de los ensayos, Quemscam no detectó oro en las muestras estudiadas, mientras que la mineralogía óptica si lo hizo (6 a 8 micrones) y para detectar oro sub-microscópico es necesario un estudio SIMS o similar, para programar ensayos que logren incrementar las

recuperaciones.

Bibliografía:

- 1.Characterization of a refractory arsenical silver ore by mineral liberation analysis (MLA) and diagnostic leaching. Oktay Celep*, Ersin Y. Yazici, Pelin Altinkaya, Haci Deveci. Hydrometallurgy 189 (2019). Elsevier.
- 2.A comparative study of gold refractoriness by the application of QEMSCAN and diagnostic leach process. Amir Mohammad Nazari, Ahmad Ghahreman, Stacy Bell. International Journal of Mineral Processing. 169 (2017).
- 3.The use of QEMSCAN and diagnostic leaching in the characterisation of visible gold in complex ores. Will R. Goodall, Peter J. Scales, Alan R. Butcher. Minerals Engineering. 18 (2005).
- 4.Gold ore processing. Project Development and Operations. S.L. Chryssoulis and J. McMullen. Second Edition. Chapter 5. Mineralogical Investigation of Gold Ores. Edited by Mike D. Adams. ISBN: 978-0-444-63658-4
5. Informes inéditos ensayos en frascos con minerales de oro. F. Torres.
6. Alternativas para la Extracción de Oro y Plata con Bajo Impacto Ambiental. Fernando Torres. Tesis doctoral. Doctorado en Ciencias mención ambiente. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UNCA. (2.014). ISBN 978-987-33-5326-0.

ESTUDIOS DE FACTIBILIDAD EN LA APLICACIÓN DE LA BIOLIXIVIACIÓN SOBRE MINERALES DEL YACIMIENTO TACA TACA, SALTA, ARGENTINA

FEASIBILITY STUDIES OF BIOLEACHING OVER MINERALS FROM TACA TACA DEPOSIT, SALTA, ARGENTINA

Amar, A.¹, Castro, C.², Costa, S. C.¹, Donati, E.²

¹ Dpto. de Radiobiología, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, General San Martín, Buenos Aires, B1650KNA, Argentina.

² CINDEFI (CONICET, UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, 1900, Argentina.
agusamar1991@gmail.com

RESUMEN

El proyecto Taca Taca, ubicado en el Departamento de Los Andes, Salta, es un yacimiento argentino con importantes reservas de sulfuros de cobre, actualmente en estado de exploración. Dadas las características del sitio, se espera explotarlo por los métodos convencionales utilizando molienda, flotación y fundición y, como en la mayoría de las operaciones a cielo abierto, se prevé una gran acumulación de residuos de baja ley cuya explotación no es rentable por aquellos métodos. Debido a ello, para una explotación eficiente de este recurso natural y con bajo impacto ambiental, resulta de interés el desarrollo de tecnologías sustentables que permitan la recuperación de metales a partir de esos residuos. En este marco, la biolixiviación constituye una alternativa adecuada, eficiente, barata y amigable con el medio ambiente cuando se trata de recuperación de metales a partir de recursos de baja ley. Esta biotecnología utiliza la capacidad lixivante de un grupo de microorganismos (fundamentalmente, procariotas) para solubilizar metales asociados a sulfuros. Dichos microorganismos pueden catalizar la oxidación de hierro(II) y/o azufre generando medios acuosos oxidantes. En este trabajo, se evalúa la factibilidad de biolixiviar el mineral de Taca Taca con un consorcio de microorganismos nativos, utilizando el agua subterránea de la zona. Utilizando como inóculo un consorcio nativo, cuya especie predominante es *Acidithiobacillus ferrooxidans*, se montaron ensayos de biolixiviación en columnas pequeñas (30 cm de altura y 5 cm de diámetro), cargadas con muestras con diferentes leyes de cobre, tres de baja ley (0,15 %, 0,22 % y 0,35 %) y una de una ley más alta (0,98 %). Se utilizó como riego agua subterránea del área de Taca Taca ajustada a pH 1,5 y periódicamente se tomaron muestras para medir pH, ORP, hierro(II) y cobre. Al término de los ensayos, los resultados mostraron una recuperación de cobre superior al 80 % en todas las columnas inoculadas excepto para la muestra de ley 0,98 %, donde se extrajo menos del 70 %. Los controles no inoculados no superaron el 60 % de recuperación. Este trabajo permite el avance en la determinación de los rangos de mineral y las condiciones en las cuales la biolixiviación sería una alternativa factible para la recuperación de cobre en residuos de baja ley del yacimiento mencionado.

Palabras Clave: biolixiviación, Taca Taca, cobre

ABSTRACT

The Taca Taca project, located in Los Andes Department, Salta, is an Argentinean ore with important reservoirs of copper sulfides, under exploration at the moment. Given its characteristics, it is suitable for conventional open pit, grinding, and flotation methods. As with most open pit mining operations, it is expected to accumulate low-grade minerals in stocks, since the amount of the metal contained is too low for profitable extraction by conventional methods. Therefore, for efficient exploitation of this natural resource with low environmental impact, it is important the development of sustainable technologies allowing recovery of metals from these residues. In this context, bioleaching constitutes a suitable alternative, efficient, cheap and environmentally friendly when it comes to recovery of metals from low grade resources. This biotechnology employs the ability of a group of microorganisms (basically prokaryotes) to solubilize metals associated with sulfides. These microorganisms catalyze the oxidation of iron(II) and/or sulfur generating oxidizing aqueous media. In this work, the feasibility of bioleaching Taca Taca mineral by using a consortium of native microorganisms and ground water of this zone is evaluated. Using a native consortium as inoculum with clear preponderance of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, bioleaching assays were mounted in small columns (height of 30 cm, diameter of 5 cm), loaded with samples with different copper grade were employed: three of low grade (0,15 %, 0,22 % and 0,35 %) y one of higher grade (0,98 %). In all cases, ground water from Taca Taca area adjusted to pH 1.5 was used for irrigation and periodically, samples were taken to measure pH, ORP, iron(II) and copper. At the end of these tests, the results showed a recovery of copper higher than 80 % for all the inoculated columns, except in the case of 0,98 % grade, where less than 70 % was extracted. Non-inoculated controls did not exceed 60 % recovery. This work allows substantial progress in the determination of mineral ranges and conditions where bioleaching would be a feasible alternative in the recovery of copper from minerals of the Taca Taca project.

Keywords: bioleaching, Taca Taca, copper

INTRODUCCIÓN

Los metales tienen una enorme variedad de aplicaciones en nuestra vida moderna. Para satisfacer esta demanda, se realizan grandes explotaciones mineras que utilizan tecnologías con un fuerte impacto ambiental. La biotecnología puede ofrecer alternativas de menor impacto y más económicas que las tecnologías tradicionales. En la biolixiviación se utiliza la capacidad lixivante de un grupo de microorganismos (fundamentalmente, procariotes) para solubilizar metales asociados a sulfuros dentro de los minerales. Dichos microorganismos pueden catalizar la oxidación aeróbica de hierro(II) y/o azufre generando medios acuosos oxidantes (debido a la producción de hierro(III)) y/o ácidos (generando ácido sulfúrico) [1]. Estos medios favorecen la disolución de los sulfuros metálicos a través de su oxidación liberando los iones metálicos a la solución a partir de la cual son posteriormente recuperados. La ventaja ambiental de esta tecnología es que no requiere elevadas temperaturas ni libera gases contaminantes (como la pirometalurgia) y tampoco utiliza soluciones concentradas de lixiviantes (como la hidrometalurgia) [2]. El cobre es uno de los metales que se recupera por medio de la biolixiviación, existiendo numerosas aplicaciones comerciales en el mundo [3,4]. Argentina comparte una enorme fuente de recursos metalíferos, en particular de cobre, con países como Chile y Perú, pero a diferencia de ellos que son el primer y el segundo productor mundial de cobre, explota escasamente ese recurso.

El proyecto Taca Taca, localizado en la provincia de Salta a 3560 m.a.s.l (24°53'33" S 67°65' W) (Figura 1), es uno de los yacimientos argentinos con reservas importantes de sulfuros de

cobre que está siendo explorado en la actualidad. Para una explotación eficiente de este recurso natural, resulta de interés el desarrollo de tecnologías sustentables para incrementar las recuperaciones de cobre a partir de los minerales de baja ley [5, 6,7]. Por otra parte, la gestión del agua es uno de los aspectos más críticos en toda operación minera, por lo que también resulta de gran importancia el estudio de la compatibilidad entre agua disponible de la zona y los procesos biohidrometalúrgicos. Este trabajo tiene como objetivo analizar la posibilidad de aplicar la biolixiviación sobre minerales de Taca Taca, determinando las condiciones bajo las cuales sería factible aplicar dicha tecnología.

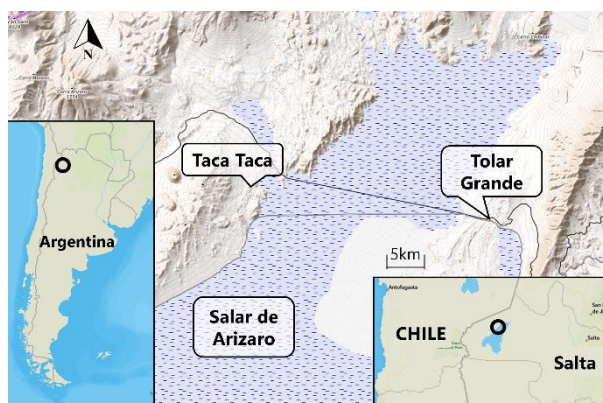


Figura 1. Localización del proyecto minero Taca Taca. El proyecto se encuentra 35 km al oeste de la localidad de Tolar Grande, en el departamento de Los Andes, provincia de Salta.

PARTE EXPERIMENTAL

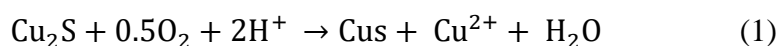
Para los estudios de biolixiviación se montaron ensayos en minicolumnas de 30 cm de altura y 5 cm de diámetro, cargadas con 500 gr de mineral de granulometría p80 4,5 mm. Se utilizaron muestras de testigos cuyas principales especies mineralógicas detectadas por Difracción de Rayos X (DRX) eran pirita (FeS_2) y calcocita (Cu_2S). Se emplearon 4 muestras con diferentes leyes de cobre, tres de baja ley (0,15 %, 0,22 % y 0,35 %) y una de una ley mayor (0,98 %). Como inóculo se utilizó un consorcio nativo constituido principalmente por *Acidithiobacillus ferrooxidans* [8], el cual fue cultivado en medio MAC pH 1,8 suplementado con 9 g/L de hierro(II) a 30°C. Los ensayos fueron realizados inoculando 1×10^6 células/g de mineral, en presencia de 1 g/L de hierro(II) para todas las muestras, y controles sin inocular para las muestras de 0,22 % y 0,35 %. Todos los ensayos se realizaron por duplicado y se utilizó como riego agua subterránea del área de Taca Taca ajustada a pH 1,5. Previo a la inoculación, se realizó un acondicionamiento ácido durante dos días, y luego se continuó con circulación cerrada durante 90 días a temperatura controlada (26-30 °C). Periódicamente, se tomaron muestras para medir pH, ORP, hierro(II) y cobre. Para la determinación de hierro(II) se utilizó el método de la o-fenantrolina y para la cuantificación de cobre se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión total (TXRF).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

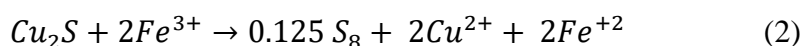
En la Figura 2A se observa la recuperación de cobre para todos los sistemas evaluados. Las muestras de minerales de baja ley (0,15%, 0,22% y 0,35%) presentan recuperaciones superiores al 80%, mientras que la muestra de ley más alta (0,98%) alcanza una extracción del 60%. También se puede observar que los sistemas no inoculados alcanzan recuperaciones inferiores, que oscilan entre 50-60% para las muestras de 0,35% y 0,22% respectivamente, comprobando

el incremento en la solubilización del cobre que posibilita la inoculación bacteriana. En todos los sistemas el pH se mantuvo entre 1,4 y 1,75 para evitar la precipitación de compuestos de hierro, como puede observarse en la Figura 2B. En la Figura 2C se muestran los valores de potencial redox para todos los sistemas donde se puede visualizar que en los sistemas inoculados de baja ley, los valores de ORP alcanzados son mayores que para la muestra de mayor ley (0,98%). Esto puede deberse a un efecto tóxico del cobre, donde a medida que el proceso de biolixiviación avanza y mayores cantidades del metal son solubilizados, la actividad bacteriana es inhibida. Este fenómeno podría explicar, al menos en parte, las bajas recuperaciones de cobre observadas para la muestra de mayor ley, y puede visualizarse de igual manera en la Figura 2D, donde se puede observar que la disminución de la concentración de hierro(II) ocurre de manera menos pronunciada para la muestra de alta ley en comparación con el resto de los sistemas inoculados, sugiriendo una capacidad hierro-oxidante disminuida. Las mayores recuperaciones de cobre del sistema no inoculado de la muestra 0,22% en comparación con el sistema no inoculado de la muestra 0,35% puede deberse a una activación más temprana de los microorganismos nativos del mineral. Esto también puede observarse en los valores del potencial redox en la Figura 2C.

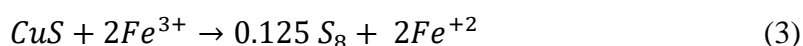
Algunos metales sulfurados como la calcocita son parcialmente solubles en condiciones ácidas y oxigenadas [9]. La Ecuación 1 describe este proceso.



De acuerdo a esta reacción química, un mol de calcocita produce un mol de cobre soluble y un mol de covelita (CuS) (un mineral sulfurado no soluble en ácido). Por lo tanto, a partir de los dos moles de cobre presentes en la calcocita, solo uno es solubilizado en forma química. Este proceso abiótico puede explicar las solubilizaciones cercanas al 50% que se observan en los sistemas no-inoculados. La calcocita también puede ser lixiviada por el ion férrico de acuerdo a la Ecuación 2 [10].



Los minerales de Taca Taca son abundantes en piritita, sin embargo, en condiciones ácidas, el hierro solubilizado a partir de este mineral se encuentra casi exclusivamente como ión ferroso. Lo mismo ocurre con el agregado de hierro ferroso a la solución de irrigación, donde a menos que algún agente hierro-oxidante sea adicionado al sistema, la concentración de ión férrico es insignificante y la Ecuación 2 no ocurre. En los sistemas de biolixiviación inoculados en este estudio, *A. ferrooxidans* es capaz de oxidar el hierro ferroso soluble, suministrando férrico a la solución y alimentando la Ecuación 2. De igual manera, el férrico puede atacar la covelita, liberando otro mol de cobre, como está representado en la Ecuación 3, completando la solubilización del cobre presente en la calcocita.



La solubilización incompleta que se observa en las columnas en los sistemas inoculados con mineral de baja ley (0,15%, 0,22% y 0,35%), puede deberse a factores de diseño experimental y/o operacionales como ser el tamaño de partícula, lo cual limita el acceso del férrico al mineral.

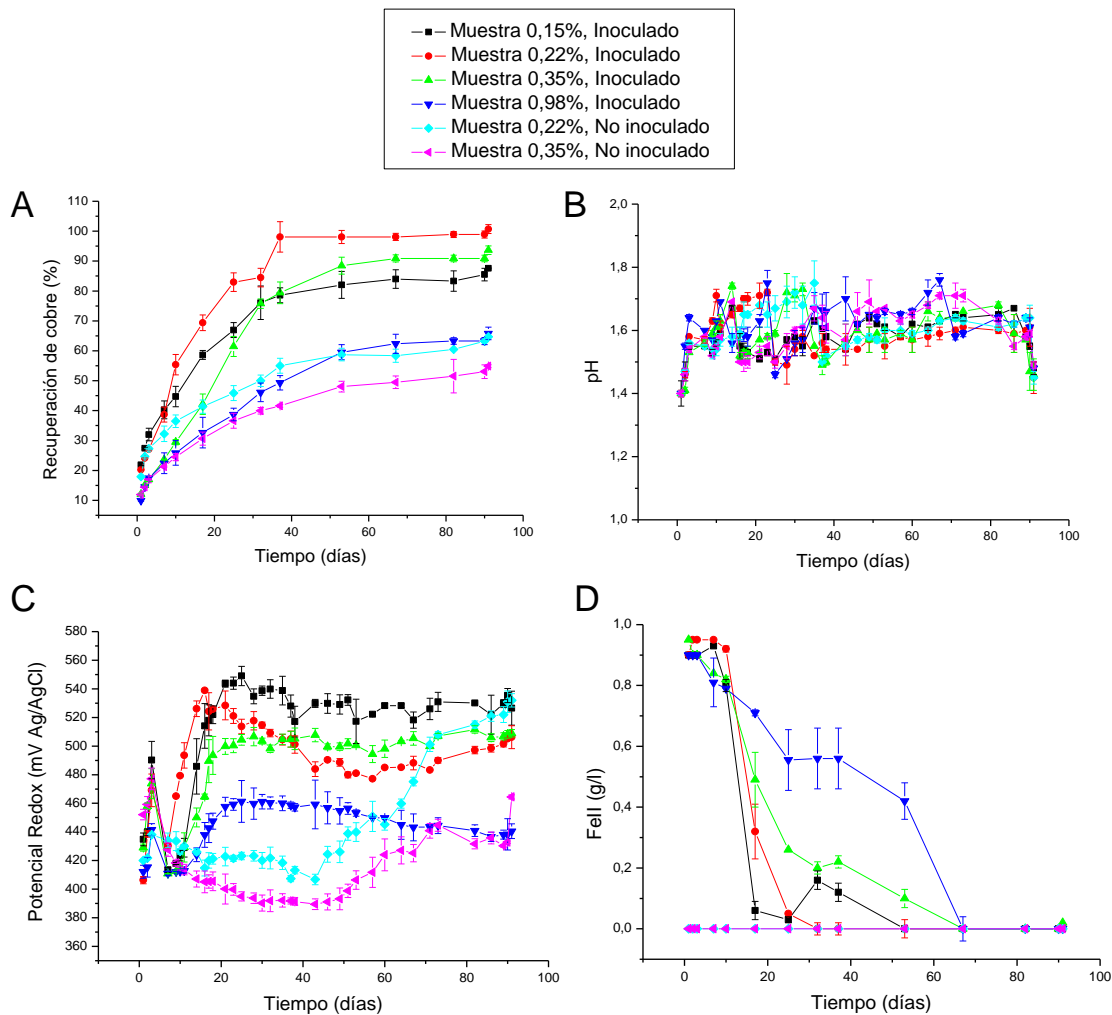


Figura 2. Biolixiviación de minerales de Taca Taca en columnas pequeñas

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en columnas pequeñas, podemos concluir que las tres muestras de baja ley (0,15%, 0,22% y 0,35%) muestran potencial para ser reservas de mineral sobre las cuales podría aplicarse la biolixiviación dado que en los tres casos se observó un importante grado de recuperación de cobre. La muestra de alta ley (0,98%) requiere profundizar en el estudio de estrategias que permitan mitigar el efecto tóxico del cobre sobre los microorganismos. Por otro lado, resulta de gran relevancia el hecho de que el agua subterránea local disponible para los procesos mineros (sin ningún tratamiento de purificación) sea compatible con la actividad biolixivante de los microorganismos utilizados, dado que su uso posibilita menores costos de operación e impacto ambiental.

REFERENCIAS

1. M. Vera, A. Schippers, S. Hedrich, W. Sand. "Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfide oxidation-part A". *Applied Microbiology and Biotechnology*. 106, 6933–6952. 2022.

2. S. Mishra, S. Panda, A. Akcil, S. Dembele. “Biotechnological avenues in mineral processing: Fundamentals, applications and advances in bioleaching and bio-beneficiation”. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 44, 22–51. 2022.
3. F. F. Roberto, A. Schippers. “Progress in bioleaching: Part B, applications of microbial processes by the minerals industries”. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 106, 5913–5928. 2022.
4. S. Yin, L. Wang, E. Kabwe, X. Chen, R. Yan, K. An, L. Zhang, A. Wu. “Copper bioleaching in China: Review and prospect”. *Minerals*. 8, 32. 2018.
5. X. Wang, L. Ma, J. Wu, Y. Xiao, J. Tao, X. Liu. “Effective bioleaching of low-grade copper ores: Insights from microbial cross experiments”. *Bioresource Technology*. 308, 123273. 2020.
6. R. K. Valenta, D. Kemp, J. R. Owen, G. D. Corder, É. Lèbre. “Re-thinking complex orebodies: Consequences for the future world supply of copper”. *Journal of Cleaner Production*. 220, 816–826. 2019.
7. M. A. Faramarzi, M. Mogharabi-Manzari, H. Brandl. “Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms”. *Hydrometallurgy*. 191, 105228. 2020.
8. A. Amar, F. L. Massello, C. S. Costa, C. Castro, E.R. Donati. “Bioleaching of a Chalcocite-Dominant Copper Ore from Salta, Argentina, by Mesophilic and Thermophilic Microorganisms”. *Minerals*. 13(1),52. 2023.
9. W. Sand, T. Gerke, P. Jozsa, A. Schippers. (Bio)chemistry of bacterial leaching— Direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 159–175. 2001.
10. Schippers, A.; Sand, W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applied and Environmental Microbiology*. 65, 319–321. 1999.

ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DEL RESIDUO ALCALINO DE LA INDUSTRIA DE LITIO CON MIRAS A SU POSTERIOR APROVECHAMIENTO. RESULTADOS PRELIMINARES

Valdez, S.^{1,2,3}, Orce Schwarz, A.^{1,2,3}, Thames Cantolla, M.^{1,3}, Sanguino, M.¹

¹Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

² INIQUI-CONICET, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

³ CIUNSa, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

skvaldez@gmail.com; agustina.orce@gmail.com; core.mtc@gmail.com; gesanguinoj@gmail.com

RESUMEN

Durante el procesamiento de salmueras enriquecidas en litio, previo a la precipitación de carbonato de litio grado batería, primero debe separarse el magnesio. Existen diversos métodos para separar Mg^{2+} de las salmueras, sin embargo, el método más seleccionado industrialmente es la precipitación química mediante encalado. En consecuencia, durante la producción de carbonato de litio se obtienen mezclas sólidas que contienen, principalmente, sulfato de calcio (yeso) e hidróxido de magnesio. Estos sólidos se acumulan en el salar y constituyen un pasivo ambiental. Si la mezcla pudiera separarse, el yeso y el hidróxido de magnesio se podrían acondicionar y comercializar como subproductos de la industria litiera. Existen diversas opciones de procesamiento que permitirían la separación de los componentes mayoritarios, entre ellos se encuentra la inyección de CO_2 , y el tratamiento con ácidos. En este trabajo se presentan dos alternativas de tratamiento del residuo alcalino para separar los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} con miras al posterior aprovechamiento de los mismos en subproductos de mayor valor agregado. Una de ellas es el burbujeo con dióxido de carbono y otra el tratamiento con ácido sulfúrico. Los resultados muestran que, cuando se inyecta CO_2 se recupera entre un 65-89% de Mg^{2+} en fase acuosa dependiendo del pH y tiempo de contacto. Cuando se empleó H_2SO_4 la recuperación de Mg^{2+} en fase acuosa fue mayor al 90%.

Palabras Clave: residuos alcalinos, hidrometalurgia, ambiente, valor agregado.

ABSTRACT

During the processing of lithium-enriched brines, prior to precipitation of battery-grade lithium carbonate, magnesium must first be separated. There are various methods to separate Mg^{2+} from brines, however, the most industrially selected method is chemical precipitation by liming. Consequently, during the production of lithium carbonate, solid mixtures are obtained that mainly contain calcium sulfate (gypsum) and magnesium hydroxide. These solids accumulate in the salt flat and constitute an environmental liability. If the mixture could be separated, the gypsum and magnesium hydroxide could be conditioned and marketed as by-products of the lithium industry. There are various processing options that would allow the separation of the majority components, among them is CO_2 injection and acid treatment. In this work, two alternatives for treating the alkaline waste are presented to separate the Mg^{2+} and Ca^{2+} ions with a view to their subsequent use in byproducts with greater added value. One of them is bubbling with carbon dioxide and another is treatment with sulfuric acid. The results show that, when CO_2 is injected, between 65-89% of Mg^{2+} is recovered in the aqueous phase depending on the pH and contact time. When H_2SO_4 was used, the recovery of Mg^{2+} in the aqueous phase was greater than 90%.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

INTRODUCCIÓN

Para poder obtener carbonato de litio grado batería a partir de salmueras, el magnesio debe separarse de la salmuera en etapas previas a la precipitación del carbonato de litio. Si bien existen diversos métodos para separar Mg^{2+} de las salmueras tales como: precipitación química, separación por membranas, adsorción, extracción por solvente y procesos electroquímicos [1], industrialmente el método más seleccionado es la precipitación química mediante encalado. En consecuencia, durante la producción de carbonato de litio se obtienen mezclas sólidas que contienen, principalmente, sulfato de calcio (yeso) e hidróxido de magnesio. Estos sólidos se acumulan en el salar y constituyen un pasivo ambiental. Si la mezcla pudiera separarse, las sales de calcio y magnesio se podrían acondicionar y comercializar como subproductos de la industria litiera. Existen diversas opciones de procesamiento que permitirían la separación de los componentes mayoritarios, entre ellos se encuentra la inyección de CO_2 , y el tratamiento con ácidos. Li et al. (2014) [2] estudió el burbujeo de CO_2 en pulpas de hidróxido de magnesio, en su trabajo los autores definen los rangos de pH a los que son más estables las especies carbonato y bicarbonato. El uso de CO_2 permite la precipitación de carbonato de calcio ($CaCO_3$) y/o magnesio ($MgCO_3$) a partir de agua de mar o de salmueras agotadas [3]. Wang et al. (2020) [4] estudiaron la precipitación de yeso a partir del agregado de ácido sulfúrico a una solución conteniendo carbonato de calcio. Stefánson et al. (2017) [4] trabajaron con agua de mar a $25^\circ C$ ($pH \approx 8,1$). Los autores indican que a pH ácidos o medianamente alcalinos se encuentran en solución las especies CO_2 (aq) y HCO_3^- . En este trabajo se presentan dos alternativas de tratamiento del residuo alcalino para separar los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} con miras al posterior aprovechamiento de los mismos en subproductos de mayor valor agregado. Una de ellas es el burbujeo con dióxido de carbono y otra el tratamiento con ácido sulfúrico. Se emplearon diferentes muestras de cabeza de diferentes procesos productivos de la región. Los resultados muestran que es posible la separación de estos componentes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos se llevaron a cabo empleando barros provistos por empresas litieras instaladas en la región. La concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en los sólidos tratados, así como también en las soluciones y sólidos finales, se determinó mediante absorción atómica empleando un espectrofotómetro AA (Shimadzu AA6051F). La concentración del ión SO_4^{2-} se determinó por gravimetría utilizando cloruro de bario como agente precipitante. Los sólidos se caracterizaron además mediante difracción de Rayos-X (DRX). Los análisis se realizaron en el Instituto de Geología y Minería de la Universidad Nacional de Jujuy en un difractómetro RigakuMiniflex+ que emplea radiación $CuK\alpha_2$ (a 35 kV, 15 mA).

Se emplearon diferentes muestras de cabeza cuya composición y componentes mayoritarios se muestran en la Tabla 1. Las composiciones se expresan en (% p/p). Las muestras se secaron previamente en estufa a $40^\circ C$.

Tabla 1: Composición de muestras de cabeza, %p/p

Muestra	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Componentes Mayoritarios
1	5,43	12,26	25,75	Anhidrita ($CaSO_4$), Hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), Basanita ($CaSO_4 \cdot 6 H_2O$) y Halita (NaCl)
2	4,23	4,98	17,23	Anhidrita ($CaSO_4$), Brucita ($Mg(OH)_2$), Silvita (KCl) y Halita (NaCl)
3	7,71	11,65	2,43	ND

Ensayos de burbujeo con CO₂

Se estudió la influencia de la composición de la pulpa, del caudal de gas y del pH de la solución trabajando siempre a presión y temperatura constante e igual a la del ambiente. Se prepararon pulpas empleando el residuo sólido sin ningún tipo de tratamiento (sin lavar) y agua destilada. Se trabajó con distintas concentraciones de sólidos. La cantidad de CO₂ a emplear se calculó en base a la neutralización de la pulpa. Se midió el valor de pH inicial y a cada instante de tiempo hasta alcanzar valores entre 7 y 8. Alcanzados los valores de pH se suspendió el burbujeo y la muestra se dejó decantar durante 24 horas, transcurrido este tiempo se midió el pH final y los sólidos se separaron de la solución mediante filtración al vacío. Los sólidos se dejaron secar en estufa a 40°C y luego se realizaron análisis químicos y de caracterización mediante DRX. Se realizaron también ensayos de burbujeo a diferentes tiempos (entre 5 y 50 minutos), transcurrido el tiempo de ensayo, las muestras se trataron de la misma manera descripta anteriormente. Se realizó, además, un ensayo de burbujeo en etapas. La pulpa se agitó a velocidad constante e igual a 150 rpm.

Ensayos con ácido sulfúrico

Se realizaron ensayos de separación de los iones de interés mediante el agregado de una solución de ácido sulfúrico al 50% (%v/v) a pulpas conteniendo 8, 10 y 15 % (p/v) de sólidos para estudiar el efecto de ésta sobre la separación. La cantidad de ácido se agregó en un exceso del 5% sobre aquella calculada para neutralizar el hidróxido de magnesio. Una vez transcurrido el ensayo, el sistema (sólido-líquido) se dejó decantar durante 24 horas, transcurrido este tiempo se midió el pH resultante y los sólidos se separaron de la solución mediante filtración al vacío. Los sólidos se dejaron secar en estufa a 40°C y luego se realizaron análisis químicos y de caracterización mediante DRX. Se agitó la pulpa a velocidad constante de 150 rpm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN*Ensayos de burbujeo con CO₂*

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los ensayos de burbujeo empleando las muestras 1 y 2, estas muestras contienen una concentración de sulfato mucho mayor que la de magnesio. El pH inicial de todas las pulpas fue igual a un valor medio de 10,6. La relación molar OH⁻/CO₂ se calculó a partir de la concentración de OH⁻ de la solución final a las 24 hs (pH final) y los moles de CO₂ agregado. Los ensayos 1, 2 y 3 (concentración de sólidos igual al 10%) se realizaron empleando la muestra 1 mientras que el ensayo 4 (concentración de sólidos igual al 20%) se realizó empleando la muestra 2. En el ensayo 1 se burbujeó CO₂ en cantidades y tiempo tales que se alcanzó un valor de pH menor a 7 para asegurar la neutralización completa del Mg(OH)₂. Durante el mismo se observó que se alcanzó un pH=7,9 a los 29 minutos y éste se mantuvo entre este valor y 8,26 durante 1 hora y quince minutos. Transcurrido ese tiempo el pH descendió hasta pH=6,69 en 100 minutos más. A partir de este ensayo se determinó que se establece un equilibrio difícil de alterar a valores de pH cercanos a 8; coincidiendo con [2] quienes encontraron que para concentraciones de hidróxido de magnesio entre 0,025 y 0,15 M se alcanzan valores de pH cercanos a 8 con el burbujeo de CO₂ hasta 90 minutos. En nuestro caso, la concentración molar de hidróxido de magnesio en los ensayos 1, 2 y 3 es igual a 0,22. En el ensayo 1 si bien la recuperación es cercana al 90% el tiempo de burbujeo es excesivo (≈3,5 horas) y la disolución de Ca²⁺ es elevada. En el ensayo 2 se redujo el tiempo y aumentó el caudal de CO₂ y se solubilizó el 35% del magnesio presente en el residuo y 2,11% de Ca²⁺. Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos 1 y 2 se realizó un burbujeo en dos etapas. La primera etapa hasta alcanzar un pH=8 y luego de separar el sólido tratado se preparó con éste otra pulpa al 10% y se repitió el burbujeo. En este caso, se solubilizó un 62,5% de Mg²⁺ y un

13,96% de Ca^{2+} total. Cuando se empleó la muestra 3 (ensayo 4) se solubilizó 30,48 % del magnesio presente en el residuo.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de burbujeo empleando los sólidos 1 y 2.

Ensayo N°	t min.	CO ₂ mL/min	Relación OH ⁻ /CO ₂	pH final	Mg solub. %	Ca solub. %	Componentes mayoritarios en sólidos
1	205	330	$1,51 \times 10^{-6}$	6,69	89,96	13,95	Calcita y Anhidrita
2	50	490	$1,61 \times 10^{-8}$	8,22	35,03	9,54	Anhidrita Sulfato de calcio hidratado e Hidróxido de Magnesio
3	50	340	$2,44 \times 10^{-6}$	8,27	***	***	ND
	50	320	$3,19 \times 10^{-6}$	8,36	65,6	13,96	
4	40	856	$2,16 \times 10^{-4}$	8,01	30,48	5,32	Calcita Sulfato de calcio hidratado y Halita

Tomando el pH final de las soluciones como referencia, los resultados a pH cercanos a 8 coinciden con lo expresado [5] quienes trabajaron con agua de mar a 25°C (pH≈8,1). Los autores indican que a pH ácidos o medianamente alcalinos se encuentran en solución las especies CO₂ (aq) y HCO₃⁻. En condiciones más alcalinas (por arriba de 8,1) las especies CO₃²⁻ de Mg²⁺, Ca²⁺ y Na⁺ en solución son predominantes. La cantidad de los mismos en solución dependen de la composición y del pH. Lo que indica que el Mg²⁺ forma compuestos solubles en ese rango de pH. En este caso, a pH cercano a 8 se solubiliza entre 30 y 35% de Mg²⁺. Los resultados obtenidos concuerdan con lo expuesto por [6], quienes realizaron ensayos de precipitación de sales de Ca²⁺ y Mg²⁺ a partir de salmueras mediante el burbujeo de CO₂ en la solución alcalinizada con NaOH. Los autores obtuvieron una precipitación de calcio superior al 90% mientras que la máxima recuperación de Mg²⁺ fue del 66% según las condiciones de temperatura y relación de OH⁻/CO₂. A 25°C los autores trabajaron con relaciones de 1,3, 1,9 y 2 obteniendo menor recuperación de Mg²⁺ a menor relación, por lo que el Mg²⁺ quedaría disuelto en solución.

Además, se realizaron ensayos de burbujeo a diferentes tiempos empleando el sólido 3 que presenta una muy baja concentración de sulfato. Las pulpas ensayadas contenían sólidos en una concentración igual al 10% (pH inicial = 11,95) y el flujo de CO₂ fue en promedio igual a 330 mL/min. Los resultados se muestran en la Figura 1. Se observa que la mayor disolución, alrededor del 65% se alcanza luego de 30 minutos de contacto a pH cercanos a 9. Al igual que para el ensayo 3 (ver Tabla 1), cuando el flujo de CO₂ es igual a 320-330 L/min la recuperación de Mg²⁺ alcanza un máximo igual al 65%. La diferencia en los valores de pH a los que se alcanza esta recuperación (8,36 y 9,07) se debería a la diferencia en la composición de esta muestra, específicamente en la baja concentración de sulfato. Los resultados de estos ensayos coinciden con lo reportado por [6] quienes indican que el Ca²⁺ tiene mayor afinidad por el carbonato que el Mg²⁺. Además, los autores señalan que para una relación OH⁻/CO₂ igual a 1,3 no se detectó la presencia de magnesio mediante DRX. Los autores indican que probablemente la no detección de magnesio se deba a que éste se encuentra en fase amorfa.

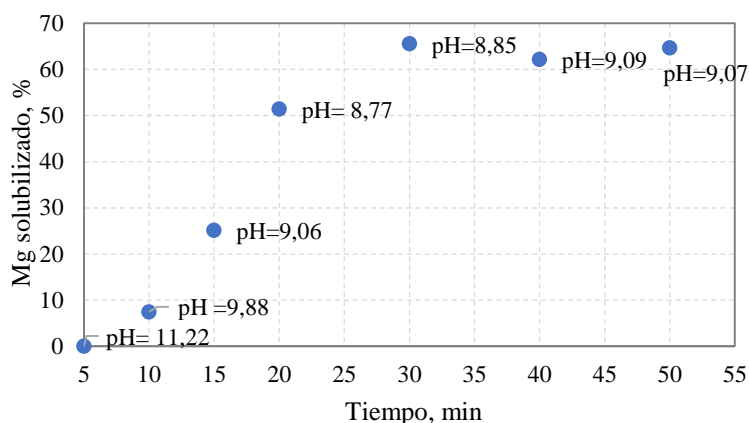


Figura 1: Porcentaje de magnesio solubilizado en función del tiempo.

En nuestros ensayos la relación es mucho menor que 1,3 por lo que se esperaría una cristalización de $MgCO_3$ menor al 21%. Esto se corrobora con los resultados de DRX, que indican que los componentes mayoritarios de los sólidos para todos los ensayos son hidróxido de magnesio y carbonato de calcio. No se indica la presencia de sulfato de calcio debido a la baja concentración de este anión en el residuo. Además Linke (1965) [7] indica que la solubilidad del yeso aumenta significativamente en presencia de NaCl; por ejemplo, cuando la concentración del NaCl es igual a 1,98 % (p/v) la solubilidad del ión SO_4^{2-} es 0,24 % (p/v), muy por encima de su solubilidad en agua (0,11% p/v) [8]. Este hecho, sumado a que los residuos se encuentran impregnados en salmuera, justificaría la no detección de sulfato de calcio en el sólido.

Ensayos con ácido sulfúrico

Para estos ensayos se empleó el sólido 1 y se prepararon pulpas de diferente concentración. Los resultados, así como los componentes mayoritarios del sólido resultante se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de los ensayos empleando ácido sulfúrico.

Ensayo	Conc. de sólidos.	pH inicial	pH final	% Mg solubilizado	% Ca solubilizado	Componentes mayoritarios
1	8%	13,02	7,4	90,92	8,5	Yeso Hidróxido de Magnesio y Calcita
2	10%	12,99	6,82	92,89	6,3	Yeso y $Ca_2(CO_3SO_4) \cdot 4H_2O$
3	15%	12,5	6,8	87,09	3,6	Yeso

Como era de esperarse, luego de poner en contacto las pulpas con ácido sulfúrico se solubiliza, en promedio, el 90% del magnesio mientras que el calcio presente casi no se solubiliza. En los sólidos se observa la presencia de yeso $Ca_2SO_4 \cdot 2H_2O$ y calcita ($CaCO_3$). La presencia del ión común SO_4^{2-} impide la solubilización del $CaSO_4$ mientras que se forma $MgSO_4$ soluble en solución acuosa. La solubilidad del $MgSO_4$ en agua es de 2,49 g $Mg^{2+}/100$ g sol sat. a 20°C [7]. Las diferencias de solubilización de magnesio pueden deberse a que a mayor concentración de pulpa, las partículas de yeso entorpecen el contacto entre el magnesio y el ácido.

CONCLUSIONES

Se estudió la posibilidad de separación de los iones calcio y magnesio presentes en los residuos alcalinos de la industria litiera. El burbujeo con CO₂ alcanza un 90% de disolución de Mg²⁺, mientras que alrededor del 86% del Ca²⁺ permanece en el sólido. La desventaja es el tiempo prolongado que se requiere para alcanzar dicho rendimiento. A pH cercano a 8 se establece un equilibrio que se altera luego de 3 horas de burbujeo de CO₂. A este pH se logra solubilizar un 35% de Mg²⁺ en 50 minutos. Este resultado aumenta a 65% al realizar el ensayo en dos etapas. En estos casos tanto el Mg²⁺ como parte del Ca²⁺ se solubilizan, por lo que posteriormente, para el aprovechamiento de estos iones deberá buscarse un método que permita la precipitación fraccionada de los mismos. La reacción con ácido sulfúrico permite una disolución casi total de Mg²⁺, entre 87 y 92,9%, dependiendo de la concentración de sólido en la pulpa; en estos ensayos la disolución de calcio es baja (<9%).

Con ambos métodos se logró la separación de Mg²⁺ del sólido. Con H₂SO₄ el sólido resultante contiene CaSO₄ y Mg(OH)₂. Los sólidos obtenidos mediante burbujeo contienen CaSO₄ y CaCO₃. Posteriormente debe estudiarse en más detalle la calidad del sólido obtenido y la recuperación del Mg²⁺ en solución, con miras a su empleo como subproducto de mayor valor agregado.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Cesar Enrique Soria, Martín Bonini, Matías Suyos y Mabel Magarzo por su colaboración para realizar este trabajo. Los autores agradecen también al CIUNSA y al COFECyT (PFI) por financiar esta investigación y la presentación de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] D. Fontana, F. Forte, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, C. Marcoaldi Magnesium recovery from seawater desalination brines: a technical review. *Environment, Developments and Sustainability* (2022) <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02663-2>
- [2] T. Li, Tim C. Keener, Lei Cheng. Carbon dioxide removal by using Mg(OH)₂ in a bubble column: Effects of various operating parameters. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 31 (2014) 67-76.
- [3] K. Dongwoo, Yunsung Y., Jinwon P. Accelerated chemical conversion of metal cations dissolved in seawater-based reject brine solution for desalination and CO₂ utilization. *Desalination* 473 (2020) 114147.
- [4] Q. Wang, X. Liu, Z. Li Unraveling a Sustainable Process for the Production of High-Strength α -Gypsum Using Soda Residues and H₂SO₄ *Industrial & Engineering. Chemical Results* 59 (2020) 16516–16526.
- [5] K. H. Stefánsson. Lemke, P. Bénézech, J. Schott. Magnesium bicarbonate and carbonate interactions in aqueous solutions: An infrared spectroscopic and quantum chemical study. *Geochimica et cosmochimica Acta* 198 (2017) pp. 271-284.
- [6] J. Galvez-Martos, Elhoweris A., Morrison J., Al-horr Y. Conceptual design of a CO₂ capture and utilisation process based on calcium and magnesium rich brines *Journal of CO₂ Utilization* 27 (2018) pp. 161-169.
- [7] W. F. Linke, "Solubilities. Inorganic and metal-organic compounds. A compilation of solubility data from the periodical literature", Fourth Edition, American Chemical Society, Washington D. C., 1965.

- [8] S. K. Valdez; A. M. Orce Schwarz, M. I. Thames Cantolla. Empirical models to determine ions concentrations in lithium brines with high ionic strength. Results in Engineering 18 (2023) 101145.

CARACTERIZACIÓN Y PROCESAMIENTO DE MINERALES

XVI Jornadas Argentinas de
Tratamiento de Minerales
2023

AVANCES EN UNA METODOLOGÍA APLICABLE A ESTUDIOS DE ÁRIDOS COMO FUENTE DE INTERÉS ECONOMICO

ADVANCES IN A METHODOLOGY TO STUDIES OF AGGREGATES AS A SOURCE OF ECONOMIC INTEREST

Romero, M., Neyra, G., Negrelli, M., Castro, M. I., Directora: Cano, E. N.

Instituto de Investigaciones Mineras – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador Gral. San Martín 1109 oeste. Pcia. de San Juan. C.P. 5400 Argentina.

Contacto.

mromero@unsj.edu.ar - labmecanicaderocasunsj@gmail.com

RESUMEN

La tradición minera de la provincia de San Juan se atribuye a la calidad de sus yacimientos, tanto metalíferos, de minerales industriales (áridos) y rocas de aplicación. Éstos, a lo largo de los años han demostrado ser un factor significativo para el desarrollo económico de la región. En el caso de los áridos, su auge se debió a su demanda para diferentes obras que se encuentran en progreso en la provincia. En un escenario postpandemia, el estado provincial ha renovado el compromiso de crecimiento de la obra pública, por lo que es necesario dedicar nuevas líneas de investigación al estudio de este recurso.

La ubicación de estos yacimientos es muy extensa, históricamente se explotaron en playas y márgenes del río San Juan, pero actualmente por disposición del estado provincial, las nuevas canteras deben localizarse en sectores alejados del río, con el propósito de lograr una mejor gestión ambiental y paisajística. En el marco de estas resoluciones vigentes, urge la necesidad de ubicar nuevas zonas de aporte de estos materiales, complementando con estudios de caracterización geológica y mineralógica para su aplicación en los diversos sectores de la industria. A su vez, el reconocimiento de nuevas áreas ayuda a la consolidación social y económica con las comunidades donde se desarrolla la actividad extractiva, mejorando las oportunidades de trabajo de pequeñas localidades. Además, motiva también que dicha materia prima procede de canteras que no siempre someten al material a los procesos de tratamiento adecuados, debido a la falta de estudios e inversión tecnológica.

Por lo expuesto, en este trabajo se muestra una metodología de análisis, desarrollada en el Laboratorio de Mecánica de Rocas, del Instituto de Investigaciones Mineras, de la U.N.S.J., la cual permite integrar las diferentes técnicas de estudio (ensayos y análisis claves) para la caracterización global de los áridos. De esta manera, poder establecer los parámetros requeridos de calidad en este tipo de materiales.

Palabras Clave: Áridos – caracterización físico mecánica – interés económico

ABSTRACT

Mining tradition of San Juan province is attributed to the quality of its deposits, metalliferous, industrial minerals (aggregates) and application rocks. Over the years, these have proven to be a significant economic factor for the development of the region. In the case of aggregates, its boom was due to its demand for different works that are in progress in the province. In a post-pandemic scenario, the provincial government has renewed its commitment to the growth of public works, so it is necessary to dedicate new lines of research to the study of this resource. These deposits' location is very extensive, historically they were exploited on the beaches and banks of San Juan River, but currently by provision of provincial government, the new quarries

must be located in sectors far from the river, with the purpose of achieving better environmental management and landscape. Within the framework of these resolutions, there is an urgent need to locate new areas of contribution of these materials, complemented with studies of geological and mineralogical characterization for their application in various industries. The recognition of new areas, helps social and economic consolidation with the communities where the extractive activity takes place, improving job opportunities in small towns. In addition, it also motivates that said raw material comes from quarries that do not always subject the material to the appropriate treatment processes, due to the lack of studies and technological investment. For these reasons, this paper shows an analysis methodology, developed in the Rock Mechanics Laboratory, of the Mining Research Institute, of the U.N.S.J., which allows the integration of the different study techniques (key tests and analysis) for the global characterization of the aggregates. In this way, to be able to establish the required quality parameters in this type of material.

Keywords: Application rocks – physical mechanical characterization – economic interest.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los pilares fundamentales del desarrollo económico de una región pueden considerarse como uno de los más importantes a los recursos naturales primarios, como lo son los minerales y las rocas para la construcción. Ya que están relacionados con el crecimiento interno del territorio, el cual solo es posible con la realización de obras viales, edilicias y de infraestructuras que permitan una mejor calidad de vida a la población. La provincia de San Juan, no es ajena a estas necesidades y tiene actualmente a los minerales industriales y rocas de aplicación, como protagonistas en los principales planes de obras públicas y privadas en desarrollo. La obra pública en la provincia, es considerada una de las actividades dinamizadoras de la economía, de hecho, el 32% del presupuesto provincial está destinado para este servicio. En materia de construcción, la obra pública está enfocada principalmente a la vivienda, educación, salud, seguridad, deporte y turismo, lo cual genera más de 12.000 puestos de trabajo de manera directa; además, esto beneficia a proveedores locales, ya que pueden brindar sus servicios e insumos para el desarrollo de esta actividad.

Definición del Área de Estudio

Es conocido que, en la provincia de San Juan la ubicación de los yacimientos de áridos es muy extensa. Históricamente, se han venido explotando en las márgenes del río San Juan, por su buena calidad y cercanía a vías de accesos. Actualmente, por disposición del Departamento Hidráulica, las nuevas canteras deben ubicarse en sectores alejados del río, donde la calidad de los áridos no es inferior y se logra una mejor gestión ambiental, ya que no se altera el cauce natural del principal río de la provincia. En el marco de estas nuevas resoluciones provinciales, urge la necesidad de hallar nuevas zonas de aporte de este tipo de materiales, complementando con estudios de caracterización para su aplicación en las diversas ramas de la industria donde son requeridos. En una primera etapa, se analizaron imágenes satelitales para la definición de potenciales áreas de extracción y muestreo. El empleo de las mismas, tienen el propósito de geolocalizar puntos de muestreo que puedan brindar material de calidad y sobre todo de buena accesibilidad a las principales vías de comunicación de la provincia. Además, el lugar de extracción debe ser económicamente rentable en cuanto a la ubicación y emplazamiento de las obras que lo requieran.

En la fase inicial, se definieron dos zonas claves por sus características geológicas y fácil acceso; estas son el pie de monte de Cerro Pie de Palo y abanicos aluviales en la zona de construcción del Dique Tambolar. En la imagen que se adjunta (Figura 1), se pueden observar las dos nuevas áreas de muestreo.

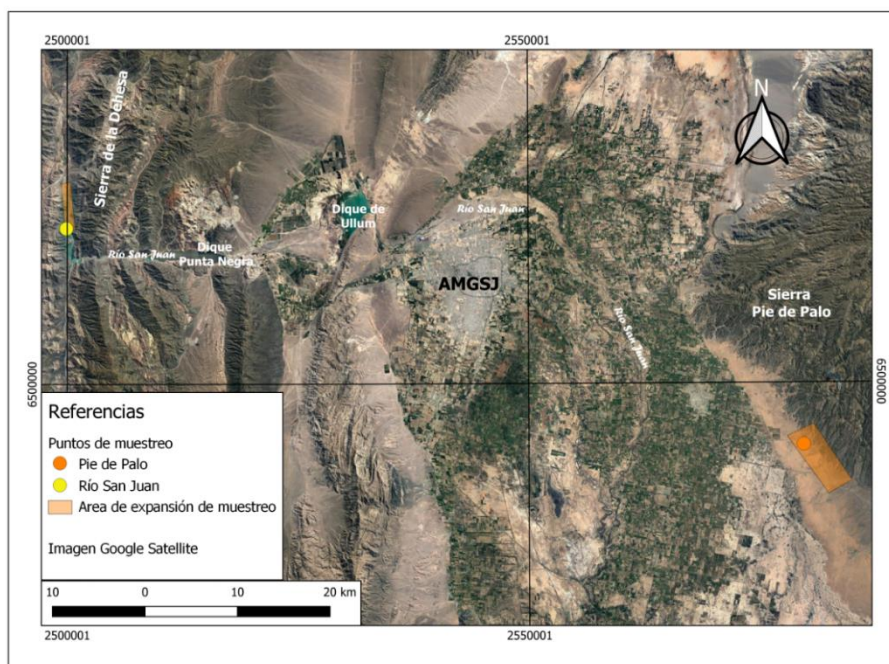


Figura 1. Mapa base de localización de puntos de muestreo

Estas nuevas áreas fueron seleccionadas teniendo en cuenta sus zonas de aporte, lo cual nos dio una idea de la litología que podemos encontrar y según eso, definir sus principales características. Se escogió una zona de aporte en el margen Este del gran San Juan y otra en el extremo Oeste. La zona Este tiene principalmente aporte de la Sierra Pie de Palo, en esta región están expuestas dos unidades de diferentes características, el Complejo Pie de Palo con rocas metamórficas de bajo a medio grado y el Grupo Caucete que pertenece a depósitos de una plataforma carbonática y clástica. Para la zona Oeste, el aporte será principalmente de Precordillera Central de San Juan, donde afloran una sucesión estratigráfica de calizas, depósitos pelíticos, areniscas y a las cuales, se suma el aporte de rocas ígneas de Cordillera.

PARTE EXPERIMENTAL

Posteriormente a la extracción de muestras de campo, se realizó un análisis petrográfico detallado. En una primera instancia, se realizó una clasificación granulométrica, lo que facilitó la correcta ordenación del material y la identificación de litologías. Además, esto permite que las muestras ya clasificadas puedan utilizarse para posteriores ensayos físico mecánicos. Los áridos se separaron en las siguientes granulometrías 1 pulg., ½ pulg., ¾ pulg., 3/8 pulg., tamiz 4. Este estudio fue realizado en base a la Norma IRAM 1649, que incluyó el reconocimiento de 500 clastos de cada fracción o cantidad total disponible en caso de ser menor.

Los clastos se agruparon según diferentes litologías y grados de resistencia. Luego fueron embolsados separadamente para su peso y cálculo. Se analizó las patinas superficiales y a posterior se procedió al lavado de los mismos a fin de facilitar su identificación. Las fracciones más gruesas fueron analizadas por observación directa y las más finas con la ayuda de lupa binocular. Para llevar a cabo este objetivo, se utilizó: Lupa binocular marca Leica S6DStereo Microscope (10x-64 x), Lupa de mano (10x – 20x), Lápiz rayador (para determinar dureza de los minerales), Lápiz imán y Ácido clorhídrico al 10%. A continuación, a manera de ejemplo se exponen en las Tablas 1 y 2 la clasificación de las muestras del área de Precordillera.

Tabla 1. Fracciones obtenidas y lavado de los clastos.

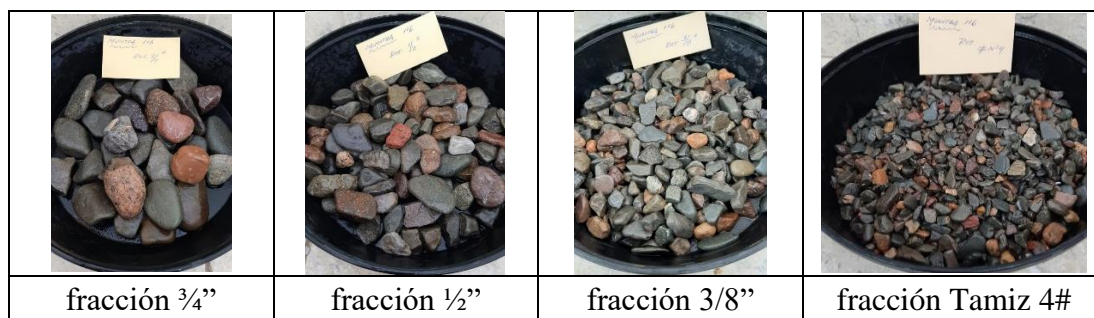



Tabla 2. Efervescencia al agregado del CIH en el material fino adherido a los clastos.

	<p>Los clastos poseen formas sub redondeadas a sub angulosas y presentan en general una película de material fino adherido, de aspecto arcilloso que al agregado de ácido clorhídrico mostró fuerte efervescencia.</p> <p>Para su análisis se hizo necesario el lavado de los mismos.</p>
---	---

Una vez realizada la petrografía, se llevó a cabo en una segunda instancia el ensayo de *Desgaste* por máquina **Los Ángeles**. El Coeficiente de desgaste de Los Ángeles 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 IRAM 1532. Las muestras originales fueron homogeneizadas, para ser reducidas en cantidad y así obtener una muestra representativa, teniendo en cuenta la Norma IRAM 1509 de muestreo de los agregados. Previo al ensayo, las muestras se secaron en estufa durante 24 horas hasta lograr peso constante, con lo cual se obtuvo una cantidad en masa mínima acorde al tamaño máximo nominal según NORMA IRAM 1505. Una vez separadas las fracciones, se pesa un total de 5kg de muestra necesaria para realizar el ensayo, según las cantidades resultantes de la clasificación granulométrica, se establece el Tipo de material (A, B, C o D) según lo establece la norma, lo cual determina la cantidad de esferas abrasivas con la que se realizará el ensayo.

El desgaste de los ángeles es de utilidad para estimar el efecto perjudicial que origina a los materiales su grado de alteración, su baja resistencia estructural. Son diversas las exigencias impuestas en las especificaciones para el uso de los áridos, que dependen del sector de la industria que lo requiera. Por ejemplo, en el caso del hormigón puede imponerse un máximo de desgaste del 35% aunque tratándose de hormigones expuestos a un esfuerzo abrasivo intenso debe aseverarse aún la cifra indicada. Se calcula el porcentaje de pérdida por abrasión mediante la fórmula siguiente:

$$P = \frac{m-m_1}{m} \times 100 \quad (1)$$

Donde: P, es la pérdida por abrasión, en por ciento; m, masa de la muestra seca determinada según en gramos; m1, masa del material retenido en el tamiz IRAM 1,7 mm en gramos.

RESULTADOS

Petrografía

El ensayo petrográfico, arrojó como resultado para las muestras de la zona Este (pie de monte de Sierra Pie de Palo) la presencia de esquistos micáceos y cuarzo metamórfico en menor proporción. En cuanto a las muestras de la zona Oeste (precordillera central de San Juan) arrojó como resultado que el grupo litológico con mayor participación corresponde a rocas

sedimentarias clásticas (silíceas/grauvacas); luego rocas ígneas efusivas, (riolitas/dacitas) y en orden decreciente andesitas. En menor proporción rocas ígneas intrusivas (granitos/granodioritas) y rocas sedimentarias de precipitación química como calizas. La composición de las fracciones retenidas en los diferentes tamices, y considerando su litología y grado de resistencia, se expresan en tablas como la que se adjunta a modo de ejemplo para el sector Oeste (Tabla 3).

Tabla 3. Petrografía de una muestra del sector oeste

Litología	Composición de las fracciones retenidas en los tamices									
	1"		¾"		½"		3/8"		#4	
	Nº part.	%	Nº part.	%	Nº part.	%	Nº part.	%	Nº part.	%
<i>Alta Resistencia</i>										
Areniscas silíceas/Grauvascas	301	60,2	245	49	221	44,2	242	48,4	231	46,2
Riolitas/Dacitas	157	31,4	203	40,6	192	38,4	223	44,6	218	43,6
Andesitas	7	1,4	12	2,4	11	2,2	9	1,8	9	1,8
Granitos/Granodioritas	10	2	18	3,6	32	6,4	16	3,2	15	3
Dioritas	4	0,8	6	1,2	4	0,8	3	0,6	5	1
Calizas	17	3,4	9	1,8	32	6,4	6	1,2	12	2,4
Cuarzo			1	0,2	4	0,8			3	0,6
<i>Baja Resistencia</i>										
Riolitas/Dacitas	4	0,8	6	1,2	4	0,8	1	0,2	7	1,4
% TOTAL	500	100	500	100	500	100	500	100	500	100

Ensayo de Desgaste

Para el análisis de la muestra del Sector Este (metamórfico) se aplicó el ensayo al tipo de material A y se utilizó 12 esferas. Se ensayaron los pasantes de los tamices 1", 3/4", 1/2" y 3/8". Para el análisis de la muestra del Sector Oeste (Sedimentarias – Ígneas volcánicas) con el análisis petrográfico previo se clasificó la muestra en dos grandes grupos, uno de Rocas sedimentarias (Grauvascas) y el otro formado Rocas ígneas volcánicas (Riolitas, dacitas y andesitas). Para cada una de estas muestras, se realizó el ensayo aplicando el tipo de material A, usando nuevamente 12 esferas. Por lo tanto, se ensayaron los pasantes de los tamices 1", 3/4", 1/2" y 3/8".



Figura 2. Realización del ensayo de Desgaste por Máquina Los Ángeles

Tabla 4. Resultados del ensayo de Desgaste para las tres litologías.

Muestra Sector Este	Muestra Sector Oeste	Muestra Sector Oeste
Rocas Metamórficas	Rocas Sedimentarias (Grauvascas)	Rocas Ígneas Volcánicas
Material A	Material A	Material A

Tipo de granulometría realizada	Retenido	Tipo de granulometría realizada	Retenido	Tipo de granulometría realizada	Retenido
Carga abrasiva [N° de bolas]	12	Carga abrasiva [N° de bolas]	12	Carga abrasiva [N° de bolas]	12
Peso total de muestra antes del ensayo [g]	5000	Peso total de muestra antes del ensayo [g]	5000	Peso total de muestra antes del ensayo [g]	5000
Peso total de muestra después del ensayo [g]	4170	Peso total de muestra después del ensayo [g]	3875	Peso total de muestra después del ensayo [g]	4270
Coefficiente de Desgaste de Los Ángeles [%]	16,60%	Coefficiente de Desgaste de Los Ángeles [%]	22,5%	Coefficiente de Desgaste de Los Ángeles [%]	14,6%

CONCLUSIONES Y APORTES

Se consideraron dos áreas de aporte de áridos bajo estudio: la sierra de Pie de Palo, cuyo aporte se corresponde a material metamórfico; y la zona de aporte de Precordillera. Según el análisis petrográfico, permitió identificar tres grandes grupos de rocas, lo que manifiesta la variedad litológica con que se dispone en el territorio; y según el tipo de roca, se puede aplicar a obras específicas para poder elegir la zona de aporte más cercana.

Del ensayo de desgaste, se determina que estas muestras cumplen con los valores requeridos por normativa vigente para su uso en hormigones. Siendo el material de mayor calidad el de las rocas ígneas volcánicas (14,6%), aunque todos los materiales seleccionados son aptos para obras civiles. Ante estos buenos resultados se someterán las muestras en una segunda etapa a otros ensayos de caracterización y posteriormente se ampliarán las zonas de muestreo.

REFERENCIAS

1. ARIDOS. Manual de Prospección, Explotación y Aplicaciones. E.T.S. de Ingenieros de Minas de Madrid. Tercera Edición. ISBN: 84-605-1266-5 Entorno gráfico S.L. Año 1998 Madrid.
2. “Rock Classification Systems for Engineering purposes”, ASTM STP 984, DEERE, D.U. and DEERE, D.W., The Rock Quality Designation (RQD) Index in Practice Louis Kirkaldie, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1988, pp. 91-101.
3. Yildiz A., Kuşcu M., Dumlupınar İ, Aritan E. A., Bağcı M., West Turkey. “The determination of the mineralogical alteration index and the investigation of the efficiency of the hydrothermal alteration on physico-mechanical properties in volcanic rocks from Köprülü, Afyonkarahisar”, Bulletin of Engineering Geology and the Environment, Springer, 2009.
4. Leonor Salinas Herrera. “Relevamiento y Caracterización de áreas para extracción de áridos en el brazo norte del río San Juan. Departamento Chimbas. Pcia de San Juan.” Tesis de maestría en Gestión de Recursos Naturales. Año 2005.
5. Juan R. Puebla. “Notas Cuyanas de Ingeniería N°4” Facultad de Ingeniería y Ciencias Exactas Físicas. Universidad Nacional de Cuyo. 1959
6. NORMAS IRAM. Instituto Argentino de Racionalización. de Materiales.
7. Ramos, Vujovich, Actas V: 377 - 391 XIII Congreso Geológico Argentino, III Congreso exploración de hidrocarburos: Buenos Aires, 13 al 18 de octubre de 1996.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR FRACCIONES DE UN ANTIGUO RELAVE MINERO DE SAN LUIS

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION BY FRACTIONS OF AN ANTIQUE MINING TAILING FROM SAN LUIS

Escudero A.A.D.^{1/2}, Fuentes M.N.², Rosales G.D.², González J.A.^{1/2}

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI, CONICET-UNSL), Almirante Brown 1455, 5700, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN, UNCuyo) e Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB, CONICET-UNCuyo), Padre Jorge Contreras 1300, 5500, Argentina.

Contacto: *descudero@email.unsl.edu.ar*

RESUMEN

En Argentina pueden hallarse múltiples pasivos ambientales mineros, entre ellos escombreras y relaves. Los PAM pueden ser focos potenciales de contaminación ambiental, pero además podrían ser fuentes secundarias de minerales. Para vislumbrar las posibilidades de reaprovechamiento de tales residuos se precisa caracterizar el material. En este trabajo se presenta la caracterización de un antiguo relave de la mina La Estancia (San Luis, Argentina).

El relave de la mina La Estancia fue muestreado en un punto aleatorio donde se observó una ocurrencia diferenciada del material. La muestra fue preparada, cuarteada y analizada granulométricamente por tamizado en húmedo. Las fases cristalinas presentes en las fracciones tamizadas fueron analizadas por DRX. La composición elemental de la muestra y de ciertas fracciones se analizó por FRX e ICP-MS. También se realizó un conteo de las especies minerales bajo microscopio óptico. Por último, se obtuvieron micrografías y análisis semicuantitativos de algunas partículas de la muestra por SEM-EDS.

Los resultados indican que el relave de la mina La Estancia contiene cantidades significativas de Pb y Fe, los cuales se presentan en la composición de galena, anglesita y plumbojarosita. También se determinó la presencia de cuarzo y micas como principales minerales de ganga. La composición mineralógica de la muestra se encuentra marcadamente diferenciada en las distintas fracciones de tamaño, mostrando un mayor grado de meteorización en las partículas más finas. Tanto los minerales metálicos como los minerales de ganga podrían ser recuperados económicamente o reaprovechados en la elaboración de nuevos materiales.

Palabras Clave: caracterización, relave minero, plomo.

ABSTRACT

In Argentina, we can find several *environmental mining passives* (PAM in Spanish), such as dumps and tailings. The PAM could be potential environmental pollution focuses, but also, they could be used as secondary mineral sources. To envisage the possibilities for reuse of such residues, it is necessary to characterize the material. In this work, we present the characterization of an antique tailing from La Estancia mine (San Luis, Argentina).

A tailing from La Estancia mine was sampled in a random point where a distinct occurrence of the material was observed. The sample was prepared, fractioned, and its granulometry was analysed by wet sieving. The crystalline phases present in the sieving fractions were analysed by XRD. Elemental composition of the sample and some fractions was analysed by XRF and ICP-MS. A count of mineral species was also carried out under an optical microscope. Finally, micrographs and semi-quantitative analyse of some particles of the sample were obtained by SEM-EDS.

The results indicate that the tailing from La Estancia mine contains significant quantities of Pb and Fe, which are present in the composition of galena, anglesite, and Pb-jarosite. In addition, the presence of quartz and micas was determined as the main gangue minerals. The mineralogical composition of the sample is strongly distinguished in the different fractions, showing a higher degree of weathering in smaller particles. Both metallic and gangue minerals could be economically recovered or reused as raw materials for new material production.

Keywords: characterization, mining tailing, lead.

INTRODUCCIÓN

La ASGMI define a los pasivos ambientales mineros (PAM) como aquellos elementos que, estando en la actualidad en entornos de minería abandonada, constituyen un riesgo potencial permanente para la salud y seguridad de la población, la biodiversidad y el medioambiente [1]. Forman parte de estos elementos las escombreras, definidas como depósitos de materiales estériles o residuos no aprovechables procedentes de labores mineras, y los relaves, formados por desechos minerales sólidos de tamaño entre arena y limo provenientes de los procesos de concentración. Los PAM de mayor interés son los residuos mineros, como escombreras y relaves, debido a los problemas ambientales asociados a éstos, como el impacto visual en el paisaje, la contaminación del agua y el suelo, provocado por la alta toxicidad de ciertos elementos, minerales y metaloides, de reactivos químicos y compuestos de azufre, y por el drenaje ácido de mina (DAM) con la consecuente lixiviación de metales [2].

Sin embargo, los PAM pueden verse de modo positivo al procurar reaprovechar los residuos mineros como fuentes secundarias de minerales y metales, materiales de insumo en la elaboración de productos de construcción, materiales de relleno de galerías subterráneas, etc. Diversas premisas dan sustento a estas posibilidades [3]. Para vislumbrar las opciones de reaprovechamiento de los residuos mineros es primordial caracterizar tales materiales.

En Argentina podrían hallarse múltiples PAM en las pertenencias de minas que finalizaron sus actividades previo a la sanción de la Ley 24.585: De la Protección Ambiental para la Actividad Minera. Tal situación es la de la mina La Estancia, ubicada a 5,5 km al NE de La Carolina, San Luis. Esta mina fue denunciada en 1888 por minerales de plomo, oro y plata. El aprovechamiento de los minerales se produjo en períodos intermitentes hasta la década de 1940, cuando la mina cesó sus actividades extractivas [4].

El presente trabajo se centra en la identificación de los PAM de la mina La Estancia y en la caracterización físico-química de una muestra del relave principal.

METODOLOGÍA

Los PAM de la mina La Estancia fueron identificados en el sitio mediante una salida de campo. Del relave principal se extrajo una muestra superficial, simple y aleatoria con pala metálica. La muestra fue pesada, homogeneizada y cuarteada en cuarteadores Jones de diferentes tamaños. Una de las fracciones del cuarteo se utilizó para realizar el análisis granulométrico por tamizado en húmedo, con el uso de 21 tamices ASTM de malla N° 5 a N° 400, agua corriente, recipientes para la agitación y decantado, estufa de secado y balanza analítica. Con los pesos obtenidos de las fracciones se calcularon los porcentajes pasantes por tamaño y se trazó la curva granulométrica.

Las distintas fracciones de tamaño se analizaron por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Rigaku Ultima IV (Cu K α , 30 kV, 20 mA). Los minerales presentes en las muestras también fueron identificados bajo microscopio óptico y contabilizados en las fracciones de material retenido en tamices N°16 y N°50, las cuales son representativas de las fases cristalinas predominantes. El conteo se realizó sobre dichos retenidos sin procesar, y sobre la fracción pesada y la liviana del N°16 luego de una separación gravitacional.

Los elementos químicos mayoritarios como Fe, Zn, Cu, Al, Mn, Pb, Ag y Si fueron medidos por fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Philips PW1400 X-ray, sobre la muestra y las fracciones retenidas en tamices N°16, N°50 y pasante de N°400. Los elementos no detectados por esta técnica fueron Ti, Au, Cd y V. En tanto, los elementos minoritarios fueron analizados por espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Finalmente, la muestra fue caracterizada morfológicamente por microscopia electrónica de barrido (MEB) y algunas de las partículas observadas fueron analizadas por espectroscopia dispersiva de energía (EDS) en un equipo SEM QUANTA 200.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Reconocimiento de los Pasivos Ambientales Mineros

El ingreso a la mina La Estancia se halla al este de la Ruta Provincial 10, los PAM se identificaron a lo largo de una quebrada bajo la cual se sitúa la veta y galerías subterráneas, según la bibliografía, hasta llegar a un arroyo de curso continuo. En el sitio minero se reconocieron los siguientes PAM: labores abiertas, como bocamina, pique y chimeneas (Figura 1a), vestigios del campamento y la planta de tratamiento construidos con rocas de la zona, múltiples escombreras y relaves. Ninguno de los PAM identificados se encuentra señalizado, no se evidencian acciones de cierre, como relleno de labores ni estabilización de los residuos mineros, los cuales se encuentran simplemente vertidos en la superficie.

Las escombreras se ubican en los alrededores de las labores, se distinguen por tamaños de roca de varios centímetros con coloraciones amarillentas, rojizas y blancas. En tanto, el depósito de relaves se ubica al este de los vestigios de la planta, sobre la margen del arroyo; se distinguen un depósito principal de coloración amarillo ocre y una acumulación de menor tamaño con tonos pardos (Figura 1b). De los residuos mineros identificados el que presentó mayor interés de estudio fue el relave principal, por su mayor volumen respecto a la otra acumulación, por su ubicación y por la posibilidad de hallar minerales metálicos en mayor concentración respecto de las escombreras.

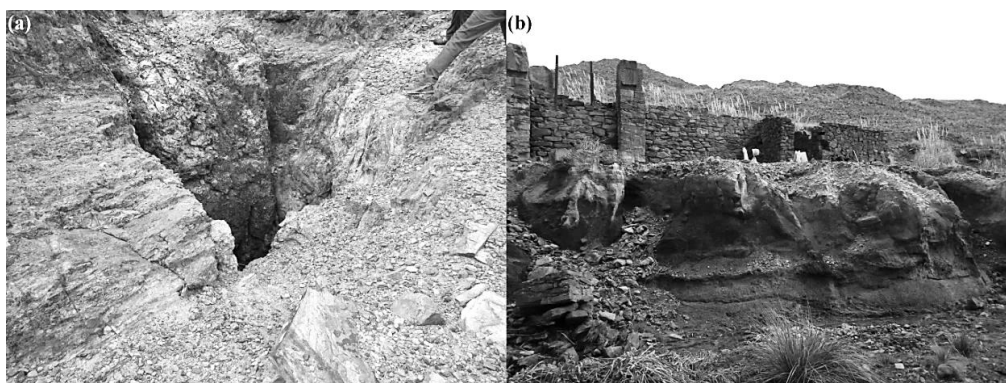


Figura 1. Labor abierta con escombrera circundante (a) y depósito de relave con vestigios de la planta por detrás y arroyo por delante (b).

Por medio del muestreo se pudo observar que el relave se compone de diferentes materiales. La capa superficial del depósito presenta un mayor grado de meteorización, consistencia terrosa, coloración amarillo ocre y poca humedad. Mientras, la capa inferior presenta una consistencia más plástica, mayor contenido de humedad y color amarronado. En esta capa también se hallaron zonas de material blanco terroso.

Análisis granulométrico de muestra del relave

Mediante el análisis granulométrico de la muestra del relave se obtuvo que la distribución de los tamaños de partículas es casi uniforme entre las distintas mallas utilizadas, alcanzando un tamaño máximo de medio centímetro y un tamaño mínimo inferior a los 38 μm , correspondiente a la malla más pequeña utilizada (N° 400). Casi un 32% del material de la muestra es inferior a este tamaño. La presencia de dichas partículas dificultó inicialmente un tamizado en vía seca por la dispersión en aire de las partículas, adhesión a los materiales y a los otros granos minerales. En vía húmeda se logró la mayor limpieza de los granos y arrastre de partículas finas; la mayor parte de ellas decantó rápidamente durante el proceso, mientras que otras permanecieron suspendidas en el agua de lavado. Tal cantidad de partículas finas podría haber sido causada por una sobremolienda durante el procesamiento del material y/o por la meteorización de los minerales. La presencia de partículas finas implica mayor riesgo ambiental, puesto que pueden ser arrastradas y/o disueltas fácilmente por el agua de lluvia, también poseen un área superficial importante respecto a su volumen, por lo que son más propensas a la oxidación y a la consecuente incorporación de elementos contaminantes [5]. Este hecho cobra mayor relevancia al considerar que el depósito de relave se ubica en la margen del arroyo.

Análisis por DRX de las fracciones de tamaño

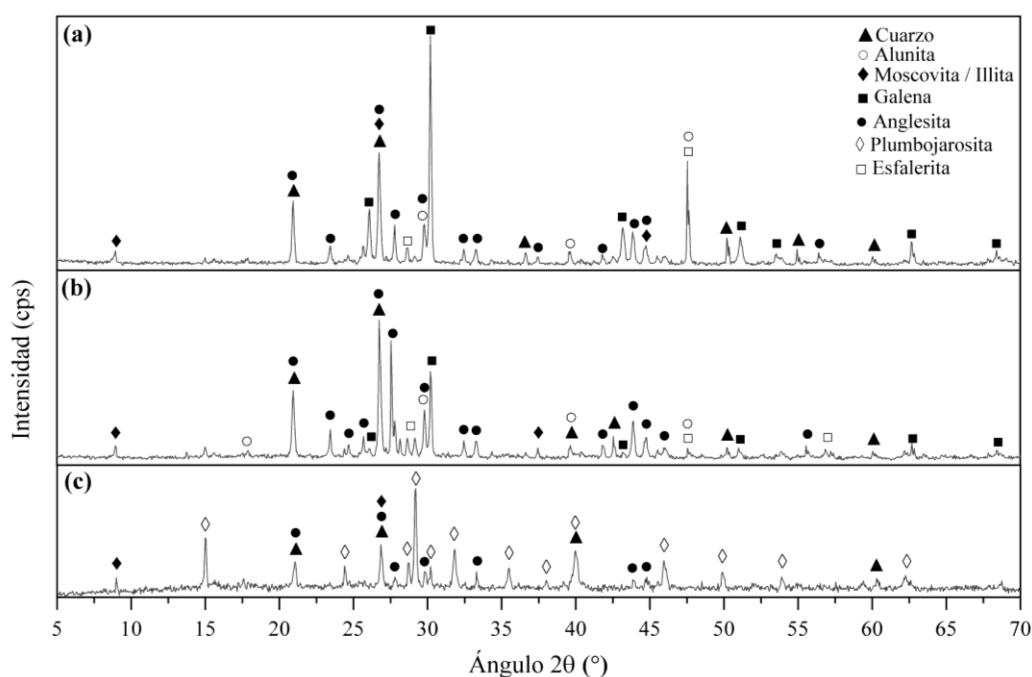


Figura 2. Difractogramas de material retenido en tamices N°16 (a), N°50 (b) y pasante de N°400 (c) con identificación de los picos correspondientes a cada mineral.

Mediante el análisis por DRX se pudo observar la existencia de gran variedad de fases mineralógicas, con predominio de minerales primarios poco meteorizados en partículas de mayor tamaño y minerales secundarios, derivados de la meteorización de los primarios, en partículas de menor tamaño. Dichos minerales presentes podrían agruparse por rangos de tamaño en:

- A. Partículas mayores a 0,71 mm (Figura 2a), predomina galena (PbS) y cuarzo (SiO_2), con presencia de anglesita ($\text{Pb}[\text{SO}_4]$), esfalerita (ZnS), alunita ($\text{K}[\text{Al}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6]$) y micas moscovita ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$) e illita ($[\text{K},\text{H}_3\text{O}][\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}]_2[\text{Si}, \text{Al}]_4\text{O}_{10}$);

- B. Partículas de 0,71 a 0,21 mm (Figura 2b), predomina anglesita y cuarzo con presencia de plumbojarosita ($\text{PbFe}_6[\text{SO}_4]_4[\text{OH}]_{12}$), alunita y micas; y
- C. Partículas menores a 0,21 mm (Figura 2c), predominan anglesita y plumbojarosita, con presencia de cuarzo y mica.

Identificación y conteo de minerales bajo microscopio óptico

El conteo sobre las mismas fracciones analizadas por DRX (retenidos de tamices N°16 y N°50), mostró los siguientes porcentajes de cada mineral: 50-60% de cuarzo, 5-15% de moscovita, 10-15% de galena, 10% de agregado gris, 5-15% de agregado anaranjado. Bajo esta técnica pudo observarse que las partículas finas continúan formando aglomerados y cubriendo a granos de mayor tamaño. Por dicho motivo, se procedió a realizar un segundo conteo posterior a una separación gravitacional de la fracción de la muestra. De este segundo conteo se obtuvo que la fracción pesada posee un 70% de galena, 20% de cuarzo y 10% de esfalerita, mientras que la fracción liviana se compone de un 85% de cuarzo, 10% de moscovita y 5% de turmalina. La turmalina negra no fue identificada por DRX.

Determinación de los elementos químicos presentes en la muestra

Del análisis químico realizado por FRX e ICP-MS se obtuvo que tanto la muestra como las distintas fracciones representativas poseen un alto porcentaje de sílice casi sin variaciones, al igual que el plomo. Los contenidos de aluminio y zinc son mayores en la fracción de mayor tamaño; caso contrario al hierro, el cual aumenta exponencialmente en la fracción de menor tamaño. El contenido de otros metales como cobre, manganeso y plata es bajo hasta despreciable. Los valores obtenidos se pueden observar en la Tabla 1. Dichos resultados concuerdan con los minerales observados en las distintas fracciones de tamaño, en las cuales el sulfuro y sulfato de plomo predominan en tamaños mayores de partícula y el hidroxisulfato de plomo y hierro predomina en las de menor tamaño; en tanto, en todas las fracciones se presentan silicatos.

Tabla 1. Principales elementos cuantificados en la muestra y fracciones de tamaño.

	Fe₃O₂ (%)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Al₂O₃ (%)	MnO (%)	Pb (%)	Ag (ppm)	SiO₂ (%)
MLE1	6,008	2537	46,9	17,8	0,12	5,72	2,54	30,96
+#16	1,028	4597	29,6	26,9	0,11	6,44	2,74	28,14
+#50	2,107	3586	31,0	24,2	0,11	6,45	2,85	26,53
-#400	10,823	1678	65,1	10,6	0,12	5,76	2,44	29,72

Análisis de cristales de la muestra por SEM-EDS

Por medio del análisis por MEB de la muestra de relave pudieron observarse con detalle las aglomeraciones de partículas finas (Figura 3a), encontrándose pequeños cristales bien definidos. También se observaron cristales de mayor tamaño como micas (Figura 3b) y galenas cúbicas. Entre ellas se analizó la composición de un cristal particular, en el que se observan agrupaciones de pequeños cristales, en su mayoría de tamaño menor a 1 μm , y una cobertura terrosa (Figura 3c). Mediante el análisis por EDS se determinó que dichos cristales corresponden a plumbojarosita, coincidentes con cristales observados en otros trabajos [6], junto con anglesita. Dicho mineral cubría gran parte de los cristales de la muestra.

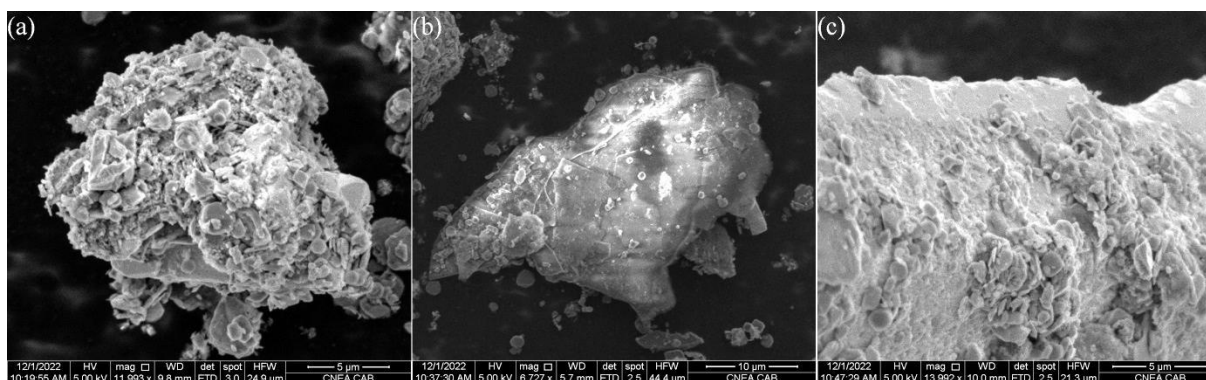


Figura 3. Partículas analizadas por SEM: aglomerado (a), mica (b) y plumbojarosita (c).

CONCLUSIONES

En la mina La Estancia se hallan diferentes pasivos ambientales mineros, de los cuales el depósito de relaves presenta mayor importancia por ser un potencial foco de contaminación ambiental y por la posibilidad contener concentraciones significativas de minerales metálicos para su aprovechamiento. Los análisis realizados sobre la muestra del relave indican que éste se compone aproximadamente en un 70% de minerales de ganga, como cuarzo y micas, y un 30% de minerales metálicos, como galena, anglesita y plumbojarosita, los cuales son portadores de plomo.

El tamizado en húmedo del material puede beneficiar la separación de los minerales de ganga y de las distintas fases de minerales de plomo. Aun así, la recuperación de dicho metal debe ser estudiada en profundidad desde un punto de vista económico y técnico, en busca de aplicar la tecnología que mejor se adapte a las características del relave, principalmente a las fases minerales y los tamaños de partículas. Finalmente, en vías de realizar el mayor aprovechamiento posible del material, podría evaluarse el uso de los residuos del reprocesamiento como material de relleno de las labores abiertas que se hallan en el sitio.

REFERENCIAS

1. J. C. Arranz, F. Guzmán, L. F. Smoll, C. Prazeres, F. Arceo, N. Mantorell, L. Collahuazo, E. M. Calderón, O. Otero, G. Balcerro, C. Sánchez, M. Gómez, M. “Glosario Técnico en Materia de Gestión de Pasivos Ambientales Mineros”. Asociación de Servicios de Geología y Minería Iberoamericanos (ASGMI). 2020.
2. J. Menéndez, S. Muñoz. “Contaminación del agua y suelo por los relaves mineros”. *Paideia XXI*. 11(1), 141-154. 2021.
3. B. Lottermoser. “Recycling, Reuse and Rehabilitation of Mine Wastes”. *Elements*. 7, 405 – 410. 2011.
4. C. Kanneman, M. C. Gallard, J. González, N. J. Marchevsky. “Caracterización preliminar de desechos de mina La Estancia, provincia de San Luis. Caracterización y procesamiento de minerales”. 2019.
5. 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.
6. F. L. Forray, A. M. L. Smith, C. Drouet, A. Navrotsky, K. Wright, K. A. Hudson-Edwards, W. E. Dubbin. “Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 215-224. 2010.

APLICACIONES DE LA TÉCNICA DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS DIFRACTADOS (EBSD) EN LA CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DEL PROCESAMIENTO DE MINERALES: Ni COMO CASO EJEMPLO

APPLICATIONS OF THE ELECTRON BACKSCATTER DIFFRACTION TECHNIQUE (EBSD) TO THE CHARACTERIZATION OF PRODUCTS OF THE MINERAL PROCESSING: Ni AS A CASE OF STUDY

Esquivel, M.R.^{1,2}

¹ Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Avda. Bustillo km 9.5 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

² Universidad Nacional del Comahue, Quintral 1250 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.
Contacto: marcelo.r.o.esquivel@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo, se caracteriza una placa de Ni por la técnica de Electrones Retrodispersados Difractados (EBSD) como un caso ejemplo de la caracterización de productos del procesamiento de minerales. La placa fue caracterizada utilizando el software de adquisición OIM-EDAX y una pantalla DIGIVIEW 3 (EDAX) asociados a un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI Nova NanoSEM 230. La caracterización por EBSD indica que la muestra es monofásica, los patrones de Kikuchi obtenidos ajustan a una única fase de Ni perteneciente al sistema cristalino cúbico cuya estructura es descrita por el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con parámetro de celda $a = 3.523 \text{ \AA}$ y ángulos α, β y $\gamma = 90^\circ$. Finalmente, se obtienen las distintas distribuciones de dominios cristalinos en las zonas analizadas vinculándolas con las orientaciones cristalinas a los mapas respectivos

Palabras Clave: EBSD, SEM, técnicas de microscopía electrónica, caracterización de minerales.

ABSTRACT

In this work, a Ni plate is characterized by Electron Backscatter Diffraction technique. The characterization is used as a study case to show the application of the technique on the characterization of products of mineral processing. The plate is characterized by using an OIM-EDAX acquisition software and a DIGIVIEW 3 (EDAX) screen connected to a field emission scanning electron microscopy FEI Nova NanoSEM 230. The EBSD characterization shows that the Ni is a single phase sample. The Kikuchi patterns fit only a single phase of Ni that crystallizes in the cubic system. The structure obtained is described by the space group $Fm\bar{3}m$ with cell parameter $a = 3.523 \text{ \AA}$ and angles α, β y $\gamma = 90^\circ$. Finally, the different distributions of crystalline domains are analyzed in relation to the crystalline orientations and shown in the corresponding maps.

Keywords: EBSD, SEM, electron microscopy techniques, mineral characterization.

INTRODUCCIÓN

Dentro de las técnicas de caracterización de minerales, las microscopías electrónicas juegan un rol preponderante por la relativa simplicidad en la preparación de muestras, la versatilidad de la información obtenida y la escala progresiva y multidimensional de los análisis que se pueden hacer con rangos de medición que pueden ir de los mm a los nm. En particular, la microestructura de los productos de procesamiento de minerales puede ser caracterizada desde distintos aspectos que estén asociados a la morfología, a la composición elemental, a la distribución de partículas o dominios cristalinos o al análisis de la estructura (parámetros de celda cristalinos, ausencia de orden).

En este trabajo, se realiza el análisis de Ni, un producto del procesamiento de minerales, por la técnica de análisis de electrones retrodispersados difractados (EBSD) con la asistencia de otras técnicas asociadas a microscopía electrónica de barrido como espectroscopía dispersiva en energías (EDS).

EBSD es una técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la cual la superficie de la muestra se inclina con respecto a un haz incidente y como resultado de la difracción de electrones generados en una fuente localizada debajo del punto en el cual el haz primario de electrones interactúa con la muestra o espécimen. Una imagen de este esquema se muestra en la Figura 1 para el sistema experimental presente en el microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM 230. El punto en el que el haz principal impacta en la muestra es indicado por un punto rojo. La interacción genera un cono de difracción de electrones denominados conos de Kossel. La interacción de los conos de Kossel con la pantalla de fosforo genera una traza doble (dos líneas) sobre la pantalla. El conjunto de líneas se denomina patrón de Kikuchi [1]. Ese patrón se observa en la pantalla encerrada por círculos verdes en la Figura 1. El lado izquierdo de la Figura 1 muestra el software del equipo reproduciendo el patrón de Kikuchi de la estructura de Ni. En la misma Figura se muestra la imagen SEM sobre la cual se realiza el barrido para obtener el patrón de Kikuchi de cada punto analizado.

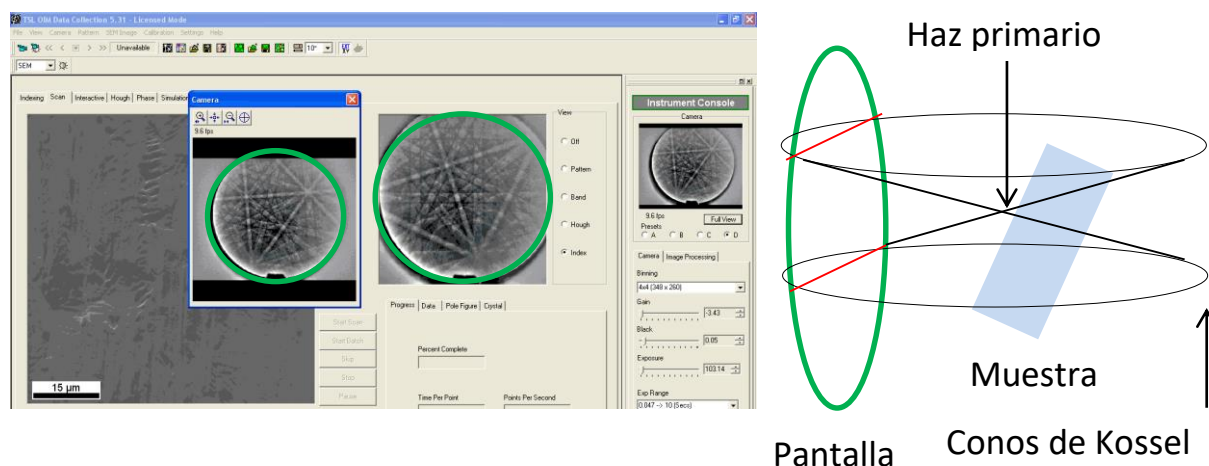


Figura 1. Esquema de medición para EBSD y datos obtenidos del software OIM-EDAX.

Los únicos electrones que contribuyen al patrón observado en la pantalla de detección (indicada en color verde) son aquellos que:

- Han perdido no más de unos pocos electron-volts de energía.
- Emergen de una profundidad del espécimen de no más de 30 o 40 nm.

Los electrones retrodispersados se producen cuando un haz de electrones, denominado primario, incide sobre una muestra que ha sido inclinada a 70° . El objetivo principal de inclinar la muestra es reducir el camino de interacción de los electrones retrodispersados por los planos

cristalinos de la muestra. Entonces, comparados con una muestra plana, la mayor parte de estos electrones retrodispersados son difractados y escapan del espécimen antes de ser absorbidos por éste. Estos electrones son capturados por una pantalla o medio de registro situado frente a la muestra, la cual puede ser una pantalla de fósforo o una cámara CCD.

El procesamiento de las imágenes obtenidas involucra la integración de patrones de difracción y la substracción del fondo o background de manera de incrementar la señal con respecto al ruido. Con los datos de la estructura cargados en el software, el sistema hace una comparación de los ángulos interzonales, esto es, los ángulos entre cada par de bandas más intensas. Estos ángulos deben corresponderse con los ángulos correctos interzonales de la estructura que supuestamente tiene la muestra cuyo patrón se está obteniendo en pantalla. Una vez que las zonas han sido identificadas, la geometría del sistema cristalino analizado permite vincular la orientación del cristal que está relacionado con ese patrón de Kikuchi. El sistema registra la posición y orientación de cada cristal en la muestra y esa información se traduce en distintos mapas que sirven para caracterizarla [1-3].

EXPERIMENTAL

La muestra analizada era una chapa de Ni (Aldrich, 99,9%) que no fue previamente tratada para su análisis por las distintas técnicas de microscopía, sino que se utilizó exactamente como fue extraída de su envase. La muestra fue analizada por microscopía electrónica de barrido utilizando los microscopios FEI - INSPECT S50 con detector de EDS (EDAX Octane Pro) y FEI Nova NanoSEM 230 con detector de EBSD (EDAX-con cámara DIGIVIEW 3). El software de procesamiento de datos usado era OIM-EDAX. Los datos estructurales de Ni que sirvieron como insumo para la obtención y ajuste de los patrones de Kikuchi fueron obtenidos de Wyckoff [4].

En la Tabla 1, se presenta un resumen de los datos utilizados:

Tabla 1. Resumen de datos de la estructura de Ni utilizada en el estudio por sem-ebds.

Elemento	GE/UF	Posición de Wyckoff	Parámetros de celda		
			(<i>a,b,c</i>) Å	$\alpha\beta\gamma$	Ocupación
Ni	<i>Fm3m/4</i>	4a	3,523	90	1

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2, se muestra un mosaico consistente en una imagen SEM obtenida con electrones secundarios de la chapa de Ni (a) acompañada de un mapeo elemental realizado por EDS (b) y un mapa de asignación de pixeles asociado al mapeo (c). La imagen se obtuvo a 5 kV para privilegiar la emisión de electrones secundarios tipo I (SEI) lo que favorece la resolución espacial de los defectos o relieves superficiales [5]. Estos detalles se presentan en forma de pequeños pliegues y bordes de grano.

El mapeo elemental por EDS de la Figura 2 b indica que el único elemento detectado fue Ni (en color ocre). La medición de EDS fue realizada a 20 kV y la señal reconocida fue la señal K. En concordancia con la pureza comercial indicada por el proveedor del material. En la Figura 2.c, se observa que la asignación a cada pixel fue completa (en color rojo). Esto significa que cada zona analizada tuvo una asignación de composición elemental.

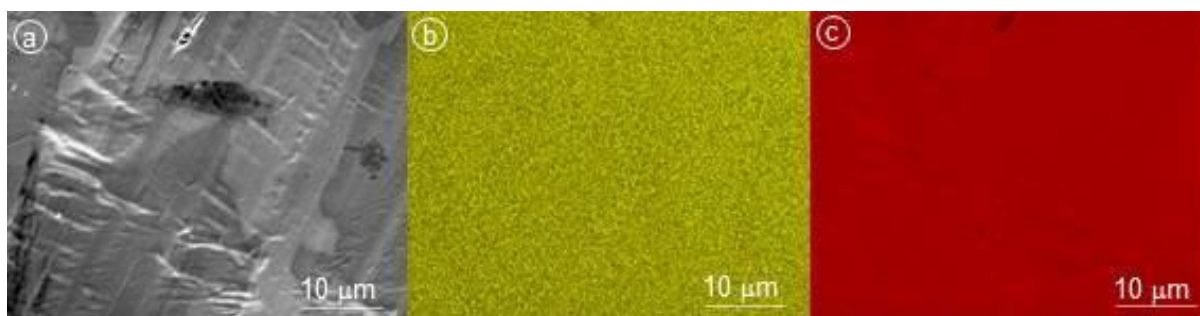


Figura 2. Mosaico de imagen sem (a), análisis por mapeo por eds (b,c)

De las imágenes observadas, puede deducirse que se verifica la composición elemental y que la muestra tiene defectos superficiales. Para poder caracterizar el tamaño y características de los dominios cristalinos que tiene la placa, tipo y forma de orientación de los mismos, podemos utilizar la técnica de EBSD de acuerdo a la propuesta experimental que se presenta en la Figura 1 en conjunto con los parámetros presentados en la Tabla 1.

Para obtener los datos que se presentan en dicha Figura, se toma una imagen de SEM como la que se muestra en la Figura 3 y se procede a un barrido de la superficie como se observa en la línea amarilla punteada. El resultado del barrido permite obtener punto a punto, indicado esquemáticamente por un círculo rojo, información de superficie (x,y) que se correlaciona con los datos de orientación cristalina en la estructura, que se indican con cubos azules en la Figura 3. A partir de las orientaciones cristalinas obtenidas punto a punto, es posible establecer mapas que configuran los datos de superficie.

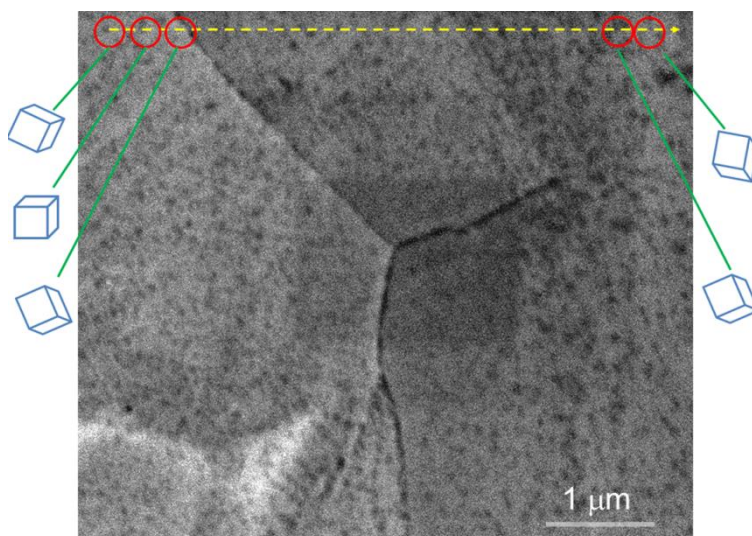


Figura 3. Imagen sem y obtención de datos para la configuración de mapas.

Los mapas obtenidos a partir del procedimiento de las Figuras 1 y 3, se presentan en la Figura 4. En la Figura 4 a, se muestra el mapa de calidad de imagen (IQ). En ese mapa, se analiza el contraste producido por el patrón de difracción. El mapa de IQ describe métricamente la calidad del patrón de difracción. Este contraste, que aparece entre zonas blancas y negras, puede deberse a la presencia de distintos tipos de fase, deformación de la fase, topografía y bordes de grano o a diferencias composicionales [6]. En el caso del mapa de IQ observado en la Figura 4 a, se puede observar que muchas zonas de contraste de color más oscuro pueden asociarse a los bordes de grano. Esto es debido a que los patrones de difracción de distintas estructuras se

superponen en esa área, haciendo más difuso el patrón. En este caso, no es factible que el mapa de calidad de imagen tenga algún tipo de correspondencia con cambios composicionales, como se viera en la Figura 2.

El mapa de la Figura 4 b es un mapa de dominios cristalinos, donde cada dominio tiene una orientación determinada, los colores con los que cada orientación puede ser obtenida son arbitrarios pero se puede establecer una correspondencia entre color y orientación. Por ejemplo, en esta figura, todos los dominios cristalinos en que presentan color verde, tienen la misma orientación.

En la Figura 4 c, se presenta un mapa de bordes de grano donde los colores azules, verdes y rojos indican un cambio de orientación, que puede ser de distintos órdenes, llamados des-orientaciones, entre distintos dominios cristalinos. Nótese la correspondencia entre los mapas de la Figura a, b y c. Esto es, donde en el mapa de IQ hay un contraste negro, en el mapa de granos hay un cambio de color y un borde de grano en el mapa 4.c.

En la Figura 4 d, se presenta la imagen de polo inverso. Esta imagen es una proyección estéreo-gráfica, donde las orientaciones se grafican con respecto a los ejes de los cristales. Esta imagen tiene superpuesto en el ángulo superior derecho un esquema que muestra las orientaciones asignadas a cada color. Esas orientaciones se corresponden con:

La cara 100 yace paralela a la superficie cuando el color rojo se muestra en el mapa.

El borde 110 yace paralelo a la superficie cuando el color verde se muestra en el mapa.

La esquina del cristal 111 yace paralela a la superficie cuando el color azul se muestra en el mapa.

La graduación de colores en el mapa de la Figura 4 d, se corresponde con una variación de orientaciones de cada uno de los cristales que aparecen en ese mapa. Obviamente, tiene una correspondencia con los tres mapas anteriores.

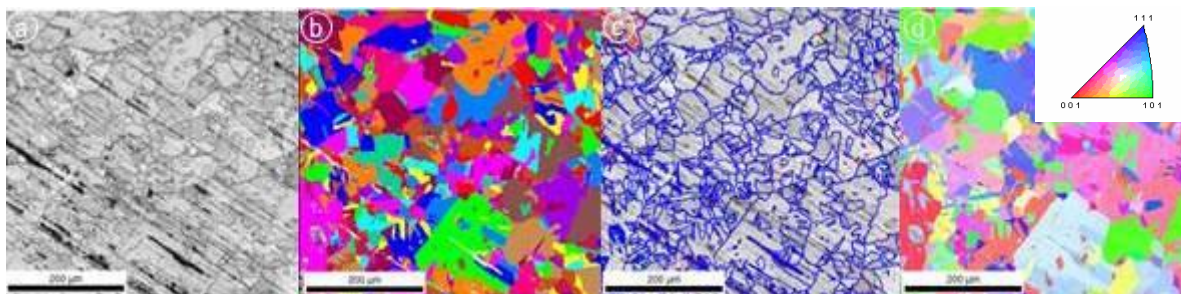





Figura 4. Mosaico de mapas. a) iq. b) granos. c) bordes de grano. D) mapas de polo inverso.

En la Tabla 2, se muestran los valores de ángulos de des-orientación seleccionados para distintos bordes de grano que se obtienen de la cuantificación de resultados de la Figura 4.c.

Tabla 2. Ángulos de des-orientación en bordes de grano.

Color de referencia	Min (°)	Máx (°)	Fracción	Número	Longitud (mm)
	2	5	0,116	12094	6,28
	5	15	0,036	3786	1,97
	15	180	0,847	87968	4,57

También se indican las fracciones obtenidas, el número y longitud total de cada rango de ángulo de des-orientación. En este caso en particular, la mayor cantidad corresponde a ángulos entre 15 y 180 °.

CONCLUSIONES

La combinación de los resultados de las Figuras 2, 3 y 4 muestran la gran potencialidad de las técnicas asociadas a microscopías electrónicas de barrido. En la Figura 2, se pudo comprobar que la composición elemental de la placa es 100% Ni y también que la calidad del análisis se corresponde con una asignación completa de píxeles. Por otra parte, se puede observar que la placa no presenta alta planaridad. Tiene bordes de grano, pliegues y depresiones. Esto es fácilmente observable a bajos voltajes donde la información generada por la interacción del haz de electrones con la muestra es mayormente asociada a la generación de electrones SEI [5].

Cuando se estudia la placa por EBSD es posible obtener una distribución de dominios cristalinos (granos) con sus orientaciones respectivas, es posible calcular las longitudes de los bordes de grano y también la orientación de los mismos. Esta facilidad permite entonces obtener características del patrón cristalino, su distribución de granos, orientación y asociada a EDS, su composición. La versatilidad de la técnica permite obtener mapas del orden de micrones o milímetros.

REFERENCIAS

1. A.J.Schwartz, M.Kumar, B.L.Adams, D.P.Field Editors “Electron Backscatter Diffraction in Materials Science”. Editorial Springer 2009.
2. Z. Sangari Motlagh, A. Momeni, B. Tolaminejad, V. Javaheri, M. Soltanlinezhad. “EBSD study of the effect of second phases and restoration mechanisms in hot deformed new Mn-Ni-Cr alloy”. *Materials Characterization*. 279; 125771. 2022
3. W. Polkowski, P. Józ'zwik, Z. Bojar. “EBSD and X-ray diffraction study on the recrystallization of cold rolled Ni₃Al based intermetallic alloy”. *Journal of Alloys and Compounds*. 614. 226-233. 2014.
4. R.W.G. Wyckoff. “Crystal Structures” John Wiley and Sons 1963.
5. R. Egerton. “Physical principles of electron microscopy. An introduction to TEM, SEM and AFM”. Springer 2020.
6. S.I. Wright, M.M. Novell. “EBSD image quality mapping” *Microscopy and Microanalysis*. 12; 72-84. 2006.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Nacional del Comahue (PI B 246), a la Comisión Nacional de Energía Atómica y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por acceso a los equipos y financiamiento parcial del trabajo.

ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE LÍTIO PRODUZIDO NO BRASIL

CHARACTERIZATION AND PURIFICATION TESTS OF LITHIUM HYDROXIDE PRODUCED IN BRAZIL

Rosales, G.¹, Brigido, C. R. dos S.², Batista, B.T.², Braga, P. F. A. ²

¹Laboratório de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Argentina.

²Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 21941-908, Brasil.

gd_rosales@hotmail.com

RESUMO

Atualmente, o composto de lítio mais utilizado industrialmente é o carbonato de lítio (Li_2CO_3). Houve um aumento exponencial das importações mundiais de Carbonato de Lítio Equivalente (LCE) de 319,84 t em 2010 para 326.710,41 t em 2022, alavancadas pela venda de carros elétricos e pela criação de novas categorias de produtos, principalmente os eletrônicos. Nos últimos anos, o hidróxido de lítio (LiOH) vem ganhando importância no mercado mundial de lítio. Isso se deve ao fato de que o LiOH é a matéria-prima mais importante para a fabricação de cátodos de bateria do tipo LFP (LiFePO_4). Este tipo de bateria tem uma melhor densidade de carga, ciclo de vida mais longo e maior segurança do que as baterias do tipo LCO (LiCoO_2). A produção de LiOH no Brasil é realizada pela reação de Li_2CO_3 com Ca(OH)_2 . O LiOH produzido é utilizado principalmente na fabricação de graxas e lubrificantes automotivos de alto desempenho. O principal desafio apresentado pela produção de LiOH por esta rota é a obtenção de LiOH grau de bateria, controlando as impurezas tanto de Ca^{+2} , Na^+ quanto de CO_3^{-2} . Este trabalho apresenta o estudo de caracterização de uma amostra de LiOH monohidratado fabricada no Brasil. O estudo consistiu em identificar as características físico-químicas da amostra e a presença de impurezas. Além disso, foram realizados testes preliminares de purificação para eliminar as impurezas detectadas.

Palavras Chaves: Carbonato de lítio, hidróxido de lítio, bateria íon-lítio.

ABSTRACT

Currently, the most industrially used lithium compound is lithium carbonate (Li_2CO_3). There was an exponential increase in world imports of Lithium Carbonate Equivalent (LCE) from 319.84 t in 2010 to 326,710.41 t in 2022, leveraged by the sale of electric cars and the creation of new product categories, mainly electronics. In recent years, lithium hydroxide (LiOH) has been gaining importance in the world lithium market. This is due to the fact that LiOH is the most important raw material for the manufacture of LFP type battery cathodes (LiFePO_4). This type of battery has a better charge density, longer cycle life and greater safety than LCO (LiCoO_2) type batteries. The production of LiOH in Brazil is carried out by the reaction of Li_2CO_3 with Ca(OH)_2 . The LiOH produced is mainly used in the manufacture of high-performance automotive greases and lubricants. The main challenge presented by LiOH production by this route is to obtain battery grade LiOH, controlling the impurities of both Ca^{+2} , Na^+ and CO_3^{-2} . This work presents the characterization study of a sample of LiOH monohydrate manufactured in Brazil. The study consisted of identifying the physicochemical characteristics of the sample and the presence of impurities. In addition, preliminary purification tests were carried out to eliminate the detected impurities.

Keywords: Lithium carbonate, lithium hydroxide, lithium-ion battery.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente demanda por lítio no mercado internacional tornou-se cada vez mais visível [1]. O lítio ocorre na natureza em várias formas, principalmente como cloretos e óxidos. Podemos encontrá-lo nas salinas, que representam as maiores reservas mundiais desse elemento/metálico (Salar de Atacama, no Chile; Salar del Hombre Muerto, na Argentina; Salar de Uyuni, na Bolívia; e outros na China). Também o encontramos em pegmatitos, como espodumênio (principal fonte de lítio no Brasil, Austrália e Canadá), lepidolita e amblygonita. Outras fontes podem ser água do mar e argilas litíferas (hectorita) [1].

O lítio é o mais leve dos metais, com uma densidade de $0,535\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e com maior potencial eletroquímico dentre todos os metais [2]. Devido a essas características, o lítio tornou-se um material estratégico para a nova geração de tecnologias, sendo o mais adequado e empregado para a produção de baterias recarregáveis de íon-lítio, que armazenam energia para aparelhos eletrônicos portáteis. O lítio se destaca por ser utilizado na composição de dispositivos de armazenamento com alta energia e baterias de veículos elétricos (EVs), que exigem grande rendimento energético e leveza. Devido às suas propriedades particulares e reconhecidas aplicações no armazenamento de energia além do fato de não ser considerado poluente, caso descartado de forma correta e/ou reciclado, o lítio tem sido considerado por muitos como a melhor alternativa aos combustíveis fósseis e desde então tem sido chamado de “petróleo branco” [3].

Atualmente, o composto de lítio mais utilizado industrialmente é o carbonato de lítio (Li_2CO_3). Houve um aumento exponencial das importações mundiais de Carbonato de Lítio Equivalente (LCE) de 319,84 t em 2010 para 326.710,41 t em 2022, alavancadas pela venda de carros elétricos e pela criação de novas categorias de produtos, principalmente eletrônicos. Nos últimos tempos, o hidróxido de lítio (LiOH) vem ganhando importância no mercado mundial de lítio. Isso se deve ao fato do LiOH ser a matéria-prima mais importante para a fabricação de cátodos das baterias do tipo LFP (LiFePO_4). Este tipo de bateria tem uma maior densidade de carga, ciclo de vida mais longo e mais segurança do que as baterias do tipo LCO (LiCoO_2).

Apesar de todo esse potencial tecnológico e econômico, o Brasil produz atualmente apenas compostos de lítio com grau técnico (Li_2CO_3 ~98% e LiOH ~ 54,8% de pureza). O LiOH é produzido pela reação de Li_2CO_3 com Ca(OH)_2 , utilizado principalmente na fabricação de graxas e lubrificantes automotivos de alto desempenho. O principal desafio apresentado pela produção de LiOH por esta rota é a obtenção de LiOH grau de bateria (>56,5% de pureza), controlando a remoção das impurezas, que geralmente consistem em íons de Ca^{+2} , Na^{+1} e CO_3^{-2} . Nesse cenário, é fundamental que a indústria brasileira de lítio participe desse mercado e gere produtos de lítio com maior pureza.

Este trabalho apresenta o estudo de caracterização de uma amostra de LiOH monohidratado fabricado no Brasil. A pesquisa consistiu em identificar as características físico-químicas da amostra e a presença de impurezas. Além disso, foram realizados testes preliminares de purificação para eliminar as impurezas detectadas.

METODOLOGIA

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM recebeu duas (02) barricas de aproximadamente 130 L com amostras de hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Para verificar se houve contaminação nas amostras, foram realizadas coletas dentro das duas barricas, selecionando três pontos distintos e em dois níveis de altura, um superior e outro inferior. A identificação foi realizada com relação à barrica (B1 e B2), ponto de amostragem (1, 2 e 3) e nível (S ou I).

Testes de caracterização

Determinação da densidade aparente: a determinação foi analisada por meio de balança analítica com duas verificações de massa. A primeira se tratou de uma (01) proveta de 100 mL e a segunda da massa da proveta contendo amostra do hidróxido de lítio monohidratado (LiOH.H₂O) aferido a 100 mL. A densidade aparente encontrada foi a massa de LiOH.H₂O dividido pelo volume da proveta [4,5].

Determinação de porcentagem de hidróxido (OH⁻) e carbonato (CO₃²⁻): as análises de titulação foram realizadas no equipamento da marca Metrohm de modelo 848 Titrimo Plus, tendo sido preparada uma solução de 5 g.L⁻¹ de hidróxido de lítio para cada amostra e acidificadas com ácido clorídrico a 0,99 mol.L⁻¹, todos os testes foram realizados em triplicata.

Determinação de umidade: um cadinho de porcelana foi pesado e posteriormente adicionada uma massa conhecida de LiOH.H₂O. O cadinho foi armazenado na estufa durante 2h e 30 min em 100 °C. Após a evaporação da água presente na amostra, o cadinho foi deixado em dessecador até atingir temperatura ambiente e novamente foi verificada a massa de LiOH.H₂O em balança analítica. A diferença das massas da amostra antes e depois da estufa foi considerada como a massa de H₂O evaporada.

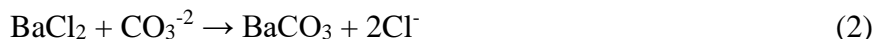
Determinação de metais (sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca⁺) e Lítio (Li⁺): para a determinação da concentração dos íons foi realizada a fotometria de chama no fotômetro de marca Digimed modelo DM-64-5E. Todos os testes foram realizados em duplicata com padronização antes da leitura e limpeza do sistema com água Miliq entre cada análise.

Distribuição dos tamanhos de grãos: realizou-se um ensaio de granulometria ^[4] por meio de um conjunto de sete (07) peneiras de mesh #24, #35, #48, #65, #100, #150, #200 mais o fundo, com auxílio de um agitador mecânico durante 20 minutos, tendo como massa inicial 52,2466 g de LiOH.H₂O.

Testes de purificação

A amostra B12I nomeada conforme a seção anterior foi selecionada para os testes de purificação. De acordo com os resultados obtidos, a maior impureza presente nas amostras de LiOH é o CO₃²⁻. Tendo em conta os valores de CO₃²⁻ determinados, foram realizados testes de eliminação desta impureza por adição de Ca(OH)₂ e BaCl₂. Estes compostos foram escolhidos devido à baixa solubilidade dos carbonatos correspondentes (CaCO₃ = 0,0012 g.L⁻¹ e BaCO₃ = 0,0022 g.L⁻¹). Para cada teste, uma massa de 45 g de LiOH foi pesada e dissolvida em 1 L de água destilada. Esta concentração foi proposta tendo em conta que a solubilidade do LiOH.H₂O duplica. A mistura foi agitada magneticamente até completa dissolução em temperatura ambiente para então realizar o processo de precipitação.

As reações propostas para a purificação foram as seguintes:



A purificação foi realizada em duas etapas, na primeira foi adicionado o agente precipitante, deixou-se reagir por 5 min até observar a formação de um precipitado branco, em seguida a solução foi filtrada e o precipitado seco, pesado e caracterizado. Na segunda parte, a solução obtida foi evaporada até que seu volume diminuísse 50%. Em seguida, a solução foi filtrada novamente, e o sólido obtido foi filtrado e o precipitado seco, pesado e caracterizado. A quantificação do percentual de recuperação foi realizada por gravimetria ^[4]. As soluções finais obtidas foram analisadas para determinar o teor de Ba²⁺ e Ca²⁺ nelas e corrigir os valores encontrados por gravimetria.

RESULTADOS

Testes de caracterização

A densidade aparente encontrada do hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) foi de $0,32 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Na Figura 1 se mostram os resultados da determinação de OH^- , CO_3^{2-} e H_2O . Na barrica n° 01 o hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) tem em média 60,77 % de hidróxido (OH^-), 1,41% de carbonato (CO_3^{2-}) e 37,82% de água (H_2O), como pode ser observado na Figura 1. Na barrica n° 02 tem em média 60,22 % de hidróxido (OH^-), 1,21 % de carbonato (CO_3^{2-}) e 38,57 % de água (H_2O). Quando comparados os valores médios das barricas n° 01 e 02 é possível observar uma variação de 0,55 % de hidróxido (OH^-), 0,2% de carbonato (CO_3^{2-}) e 0,75 % de água (H_2O). Após os resultados de titulação foi possível perceber que as porcentagens do carbonato, hidróxido e H_2O são similares, podendo concluir uma homogeneidade nas amostras armazenadas nas barricas.

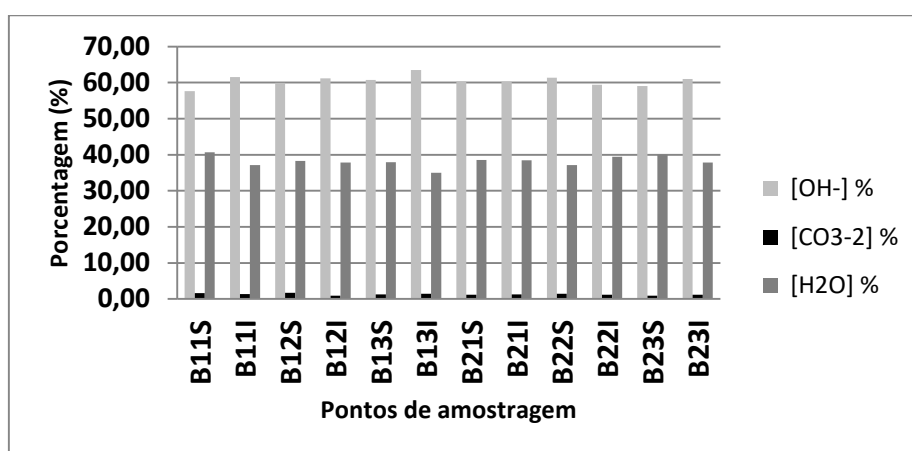


Figura 1. Porcentagem de hidróxido (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) e água (H_2O) nas barricas n° 01 e 02.

Os resultados das fotometrias são apresentados na Figura 2. Para a barrica n° 01 as determinações indicam que a maior concentração dentre os íons investigados foi de lítio (Li^+) com uma média de $8,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em todos os pontos. A maior concentração dentre os contaminantes (Na^+ , K^+ e Ca^+) foi do íon cálcio (Ca^+) com média de $0,14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Na barrica n° 02 foi possível verificar que a maior concentração dentre os íons investigados foi de lítio (Li^+) com uma média de $8,14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em todos os pontos. A maior concentração dentre os contaminantes (Na^+ , K^+ e Ca^+) foi do íon sódio (Na^+) com média de $0,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. São variações aceitáveis para a produção de graxas, contudo ainda necessita de purificações para aplicações em baterias de íon-lítio.

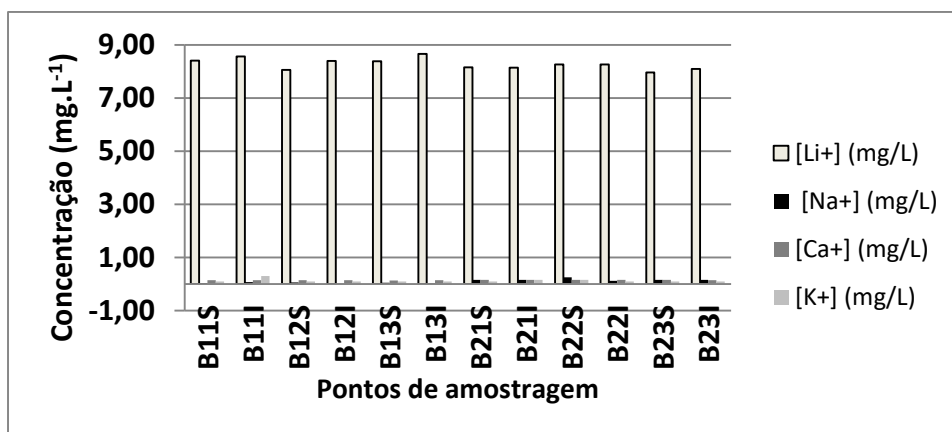


Figura 2. Concentração dos íons de sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca⁺) e lítio (Li⁺) nas Barricas n° 01 e 02.

A Figura 3 apresenta os resultados da análise granulométrica. Nestes ensaios foi observado que a maior porcentagem de grãos varia entre 0,710 a 0,211 mm, alcançando 87,17% de massa passante, como pode ser observado na Figura 3.

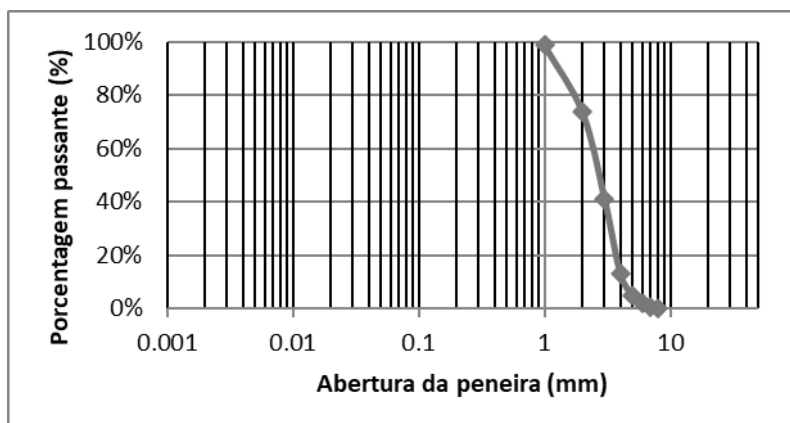


Figura 3. Granulometria do hidróxido de lítio monohidratado (LiOH.H₂O) nas barricas n° 01 e 02.

Testes de purificação

A Figura 4 mostra os resultados da análise gravimétrica da purificação de soluções de LiOH.

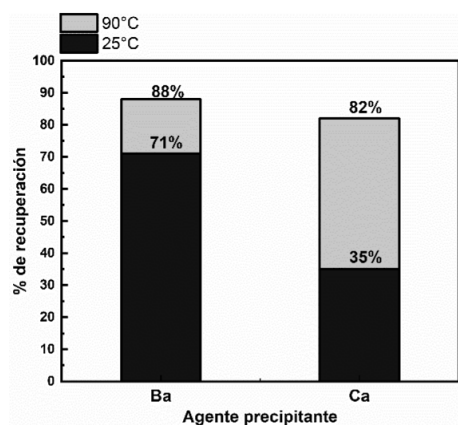


Figura 4. Análises gravimétricas da purificação de LiOH.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que tanto o uso de BaCl_2 quanto Ca(OH)_2 podem conseguir uma remoção de CO_3^{2-} de soluções de LiOH . No caso do cloreto de bário, a maior recuperação de CO_3^{2-} ocorre à temperatura ambiente com a solução não evaporada, aumentando em 17% ao aquecer a solução e diminuindo seu volume. Porém, trabalhando com Ca(OH)_2 , a maior recuperação de CO_3^{2-} é obtida trabalhando a 90°C (37%) e reduzindo o volume da solução pela metade. Isso pode ocorrer porque Ca(OH)_2 é um composto com baixa solubilidade.

A Figura 5 mostra os resultados da caracterização de ambos os precipitados. A análise por difratometria de raios X mostra que ambos os métodos de precipitação foram capazes de formar os carbonatos correspondentes. Porém, somente com a adição de BaCl_2 foi possível precipitar apenas carbonatos. No caso do cálcio, o Ca(OH)_2 não reagido também foi obtido.

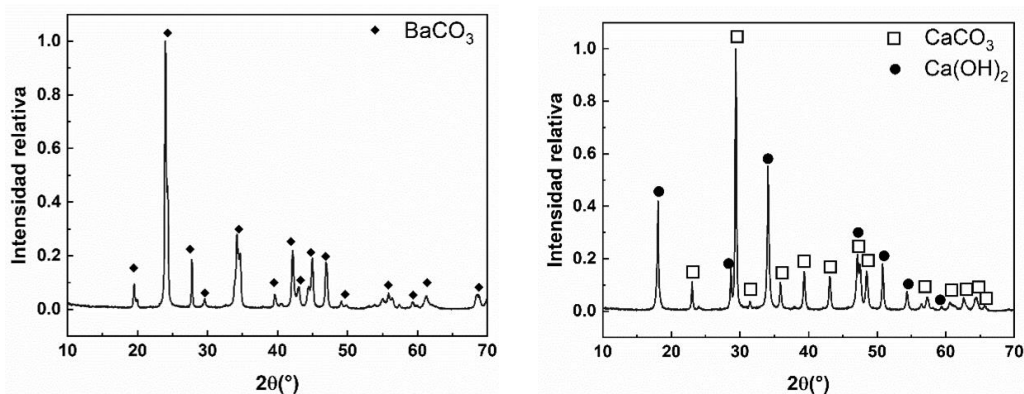


Figura 5. Caracterização XRD dos sólidos precipitados.

CONCLUSÃO

As amostras de LiOH puderam ser caracterizadas mediante as técnicas propostas. A densidade aparente encontrada do hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) foi de $0,32 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. As análises mostraram o seguinte teor médio nas amostras: 60,5 % de hidróxido (OH^-), 1,31% de carbonato (CO_3^{2-}) e 38,2% de água (H_2O). Quando comparados os valores médios das barricas n° 01 e 02 é possível observar uma variação de 0,55 % de hidróxido (OH^-), 0,2% de carbonato (CO_3^{2-}) e 0,75 % de água (H_2O). Os ensaios de precipitação mostraram que se pode eliminar o CO_3^{2-} presente como impureza no LiOH mediante o agregado dos compostos BaCl_2 o Ca(OH)_2 . A precipitação com o sal de Bário foi mais eficiente alcançando recuperações de 88% de CO_3^{2-} .

REFERENCIAS

1. Moreno, L. Lithium Industry – A strategic Energy Metal. Significant Increase in Demand Ahead. Euro Pacific Canada. Toronto ON. 2013.
2. Jeppson, D. W., Ballif, J. L., Yuan, W. W., Chou, B. E. Lithium literature review: Lithium's properties and interactions. Hanford Engineering Development Laboratory, 1978.
3. Spiess M. Petróleo Branco: Uma das oportunidades da década. Disponível em: <https://www.moneytimes.com.br/petroleo-branco-uma-das-oportunidades-da-decada/>. Acessado Em: 01 de Junho de 2023.
4. Luz, A. B., França, S. C. A., e Braga, P. F. A. Tratamento de Minérios, 6° Ed - Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral. CETEM/MCTI, 2018.
5. Sampaio, J. A., França, S. C. A., e Braga, P. F. A. Tratamento de Minérios: Práticas laboratoriais - Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral. CETEM/MCTI, 2007.

CARACTERIZACIÓN DE BORATOS Y PRODUCTOS CORRESPONDIENTES A LA PRODUCCION DE ACIDO BORICO A BAJA TEMPERATURA

CHARACTERIZATION OF BORATES AND PRODUCTS CORRESPONDING TO THE PRODUCTION OF BORIC ACID AT LOW TEMPERATURE

Tolaba, N.¹, Bonini M.², Riveros, A.¹

¹Consejo de Investigación (CIUNSA), INBEMI, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Avenida Bolivia 5150, Salta, CP 4400, Argentina.

²Consejo de Investigación (CIUNSA), INBEMI, CONICET, Universidad Nacional de Salta, Avenida Bolivia 5150, Salta, CP 4400, Argentina.

Correo Electrónico (autor de contacto): noemitolaba@ing.unsa.edu.ar.

RESUMEN

En la industria, la obtención de ácido bórico a partir de boratos comprende básicamente la reacción de las menas con ácido sulfúrico en medio acuoso, proceso en caliente.

El presente trabajo fue realizado en el marco del estudio de la producción de ácido bórico a bajas temperaturas. La reacción de lixiviación acida del mineral se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado discontinuo a 20°C, tiempo de reacción de 30-120 minutos, $R_{S/L}$: 0,08 g/mL y el mineral empleado tiene una granulometría menor a ASTM 40 mallas.

Los cristales de ácido bórico se obtienen por la vía de cristalización por evaporación de agua, en un concentrador solar o por enfriamiento rápido a temperaturas inferiores a los 10°C.

Como objetivo de este trabajo, se realiza la caracterización química y mineralógica tanto de las muestras de mineral, como la de los productos obtenidos, es decir, cristales de ácido bórico y el barro residual que contiene a los insolubles.

El contenido de B_2O_3 (30-50 %) presente en el borato empleado, en la fase líquida residual y en el barro insoluble determinaron mediante método volumétrico.

Las muestras de boratos y de los productos obtenidos se analizaron, la caracterización morfológica, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la identificación de las fases cristalinas presentes por Difracción de Rayos X (DRX).

Palabras Clave: Boratos, Ácido Bórico, SEM, DRX.

ABSTRACT

In industry, obtaining boric acid from borates basically involves the reaction of ores with sulfuric acid in an aqueous medium, a hot process.

The present work was carried out within the framework of the study of the production of boric acid at low temperatures. The acid leaching reaction of the mineral was carried out in a batch stirred tank reactor at 20°C, reaction time of 30-120 minutes, $R_{S/L}$: 0,08 g/mL and the mineral used has a granulometry less than ASTM 40 mesh.

Boric acid crystals are obtained by way of crystallization by water evaporation, in a solar concentrator or by rapid cooling to temperatures below 10°C.

As an objective of this work, the chemical and mineralogical characterization of both the mineral samples and the products obtained is carried out, that is, boric acid crystals and the residual mud that contains the insolubles.

The B_2O_3 content (30-50 %) present in the borate used, in the residual liquid phase and in the insoluble mud were determined by volumetric method.

The samples of borates and the products obtained were analyzed, the morphological characterization, by scanning electron microscopy (SEM) and the identification of the crystalline phases present by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Borates, Acid Boric, XRD, SEM.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, Turquía es el primer país productor de boro, por delante de China, Chile y Perú. Argentina se encuentra en sexto lugar, con producción de 130.000 toneladas métricas en las provincias de Salta y Jujuy [1].

Los boratos como la colemanita, hidroboracita y ulexita son minerales de boro de importancia comercial utilizados en la producción de ácido bórico.

El ácido bórico y sus compuestos tienen un amplio campo de aplicaciones, tanto en la industria nuclear, farmacéutica, electrónica, soldadura, cerámicos, como agente antiséptico en medicina, en formulaciones de productos farmacéuticos, etc.

El boro es un elemento químico, metaloide y semiconductor. Se emplea para fabricar vidrios y esmaltes, como catalizador industrial, en medicina y en la industria nuclear [2].

El ácido bórico se obtiene industrialmente a partir de la reacción de los minerales colemanita, hidroboracita, y ulexita con ácido sulfúrico en caliente. En el proyecto de investigación 2811, se estudia la producción del ácido bórico por lixiviación a temperatura ambiente [3,4].

MATERIALES Y METODOS

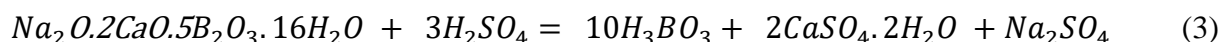
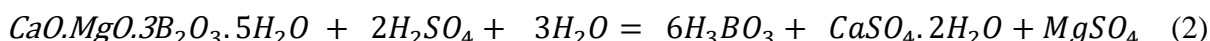
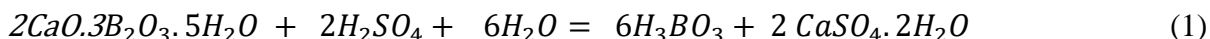
Los minerales boratados ensayados con contenido de B_2O_3 (30-50%) y granulometría < 40 mallas en ASTM provienen de yacimientos localizados en la provincia de Salta.

La morfología de las muestras de minerales boratos y de los productos obtenidos tales como cristales de ácido bórico de las aguas madres y barro residual son analizados mediante, microscopia electrónica de barrido (SEM) usando JEOL JSM-648LV, 15 KV, metalizado.

La identificación de las fases cristalinas, se realizó por difracción de rayos X (DRX) de la muestra en polvo utilizando un difractor RIGAKU MINIFLEX D5000 con radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0,1543$ nm), 36 kV; 36 mA; 2θ entre 3 a 90° .

La lixiviación se lleva a cabo un reactor tanque agitado discontinuo de 3 L a temperatura ambiente. Se forma una pulpa con el mineral en agua destilada de volumen necesario para disolver completamente el ácido bórico producido. Se agrega el ácido sulfúrico © (cantidad estequiometrica). Al final de la lixiviación (pH =3-3,5), y previo a la filtración se agrega floculante (poliacrilamida aniónica) para la floculación del insoluble.

La reacción que toma lugar en los tres casos son; a partir de colemanita (1), a partir de hidroboracita (2) y ulexita (3)



Las aguas madres, ricas en contenido de B_2O_3 , se someten a un proceso de cristalización mediante evaporación en un concentrador solar. Al finalizar este proceso, se filtran los cristales

producidos y se secan en estufa a 40°C. El barro residual, pobre en contenido de B_2O_3 , también se lleva a sequedad, a las mismas condiciones, para su posterior estudio en ensayo volumétrico.

RESULTADOS

Los resultados indican que el tiempo de formación de ácido bórico se encuentra entre 30-120 minutos, los menores tiempos corresponde a ulexita y los mayores a colemanita, alcanzando rendimientos superiores al 80% [3]. El consumo de agua del proceso en frío es 4 veces superior al proceso en caliente. El contenido de B_2O_3 en los barros residuales secos es del 4-6%.

DRX-SEM

En la figura 1a) que corresponde a la micrografía del mineral colemanita se puede observar una estructura cristalina heterogénea, cristales tubulares, prismáticos alargados correspondiente a boratos de calcio como la colemanita e inyoita. En la figura 1b) se observan difractogramas de las fases cristalinas que fueron identificadas en orden de intensidad decrecientes, como colemanita, inyoita, yeso y tibiscumita.

Los análisis de SEM y DRX de los barros residuales obtenidos a partir de colmenita, corresponden a la figura 2a) y 2b), respectivamente. En la micrografía, figura 2a), se observa claramente cristales prismáticos alargados, triangulares y tubulares correspondientes a la morfología del yeso, cuarzo y colemanita sin disolverse en la etapa de reacción, los mismos se reflejan en el difractograma, figura 2a).

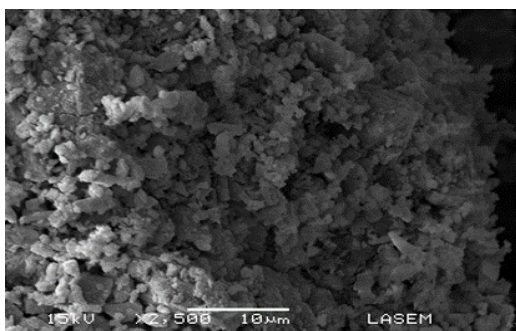


Figura 1a). SEM del mineral colemanita.

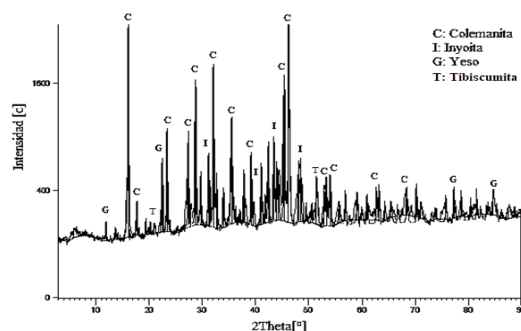


Figura 1b). DRX del mineral colemanita.

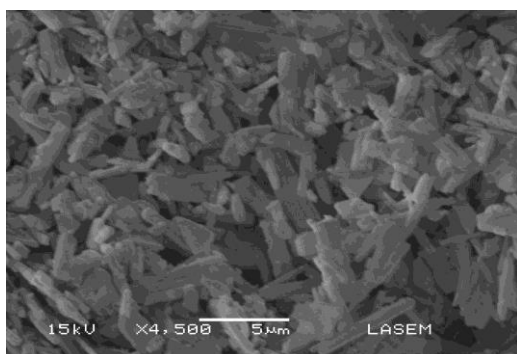


Figura 2a). SEM barro-colemanita.

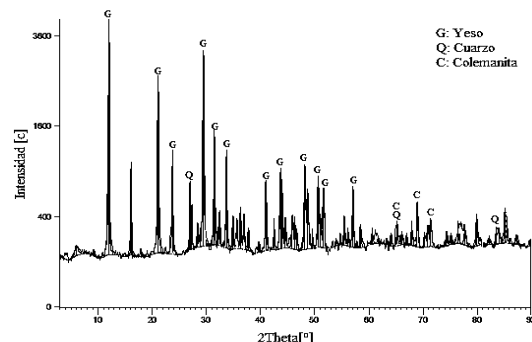


Figura 2b). DRX barro-colemanita.

En la micrografía del mineral hidrobóracita, figura 3a) puede observar una estructura cristalina prismática alargada y definida correspondiente a la hidrobóracita acompañado de yeso. En la figura 3b) se observan difractogramas de las fases cristalinas que fueron identificadas en orden de intensidad decrecientes, como hidrobóracita, vermiculita y yeso.

En la figura 4 a) y 4b) podemos observar los análisis de morfología y cristalografía de los barros residuales obtenidos a partir de hidroboracita. Se observa la morfología correspondiente al yeso y cuarzo, figura 4 a), que corresponden con los resultados del difractograma, figura 4b), donde se observan picos correspondientes al yeso, cuarzo y vermiculita.

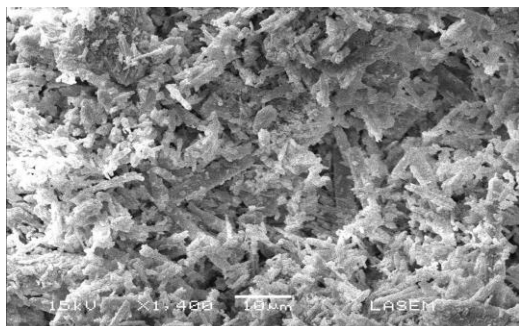


Figura 3a). SEM del mineral hidroboracita.

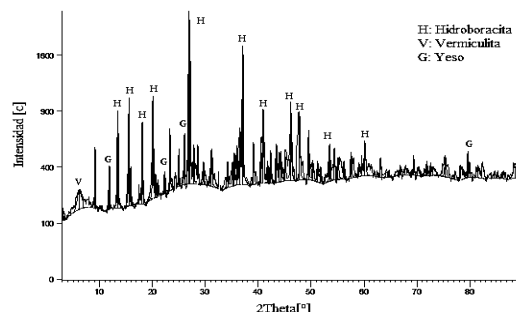


Figura 3b). DRX del mineral hidroboracita.

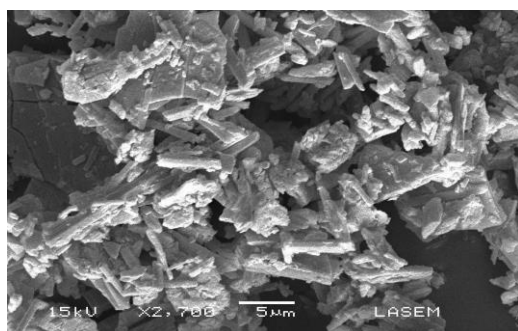


Figura 4a). SEM barro-hidroboracita

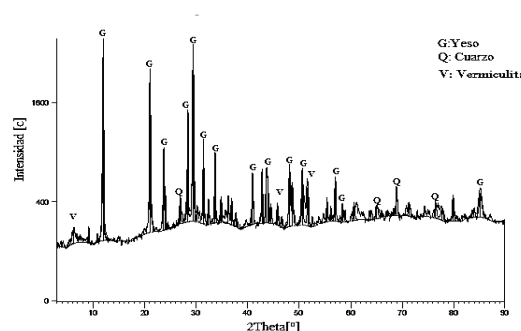


Figura 4b). DRX barro-hidroboracita

En la micrografía del mineral ulexita, figura 5a), se puede observar la morfología del mineral como pequeñas masas redondeadas compuestas de cristales aciculares, cristales prismáticos muy alargados, fibrosos, indicando la presencia de ulexita, cristobalita y yeso. En la figura 5b) se observan difractogramas de las fases cristalinas que fueron identificadas en orden de intensidad decrecientes, como ulexita, cristobalita, cuarzo, yeso y halita.

En la figura 6a) y 6b), que corresponden al análisis de SEM y DRX de las muestras del barro residual que se obtiene a partir de la ulexita, se observan cristales prismáticos bien definidos correspondiente a la morfología del yeso, figura 6a), los mismos corresponden a los picos de mayor intensidad observados en el difractograma que muestra la figura 6b).

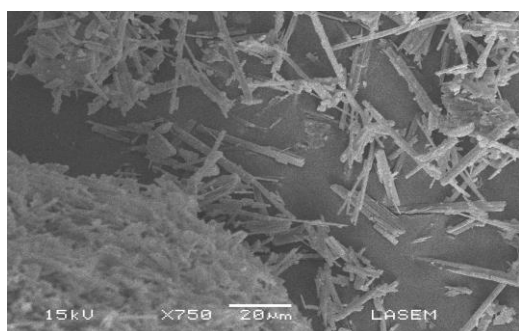


Figura 5a). SEM del mineral ulexita.

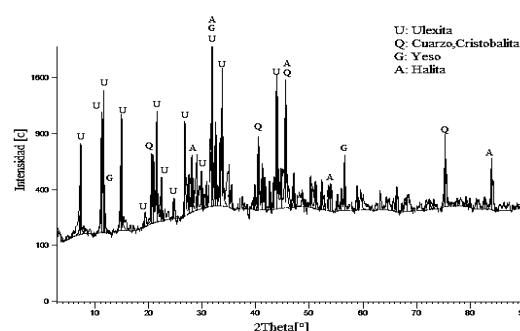


Figura 5b). DRX del mineral ulexita.

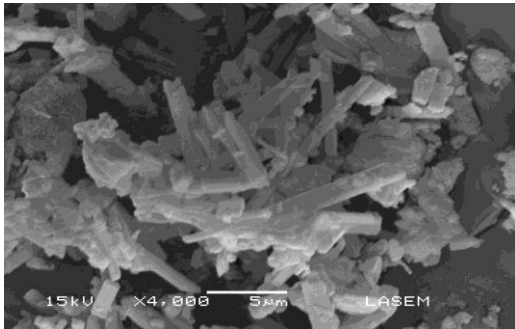


Figura 6a). SEM barro-ulexita.

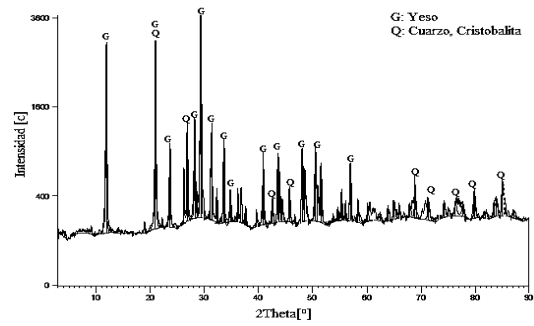


Figura 6b). DRX barro-ulexita.

Los difractogramas del análisis de DRX y las micrografías del SEM, figuras 7 a), b) y c), corresponden a los precipitados de ácido bórico obtenido a partir de los minerales colemanita, hidroboracita y ulexita, respectivamente.

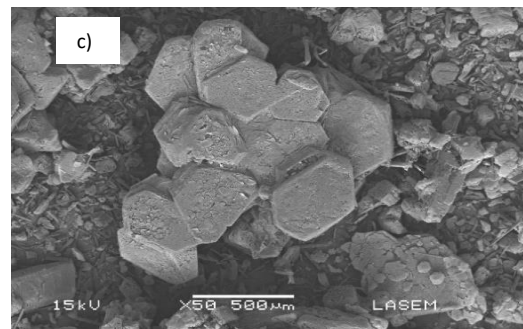
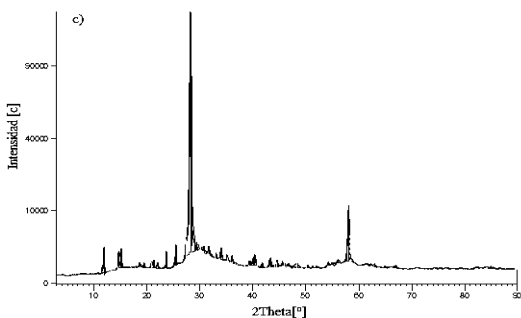
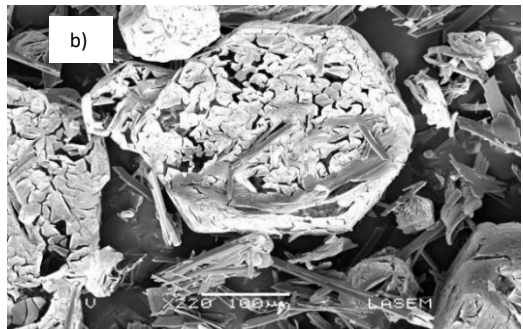
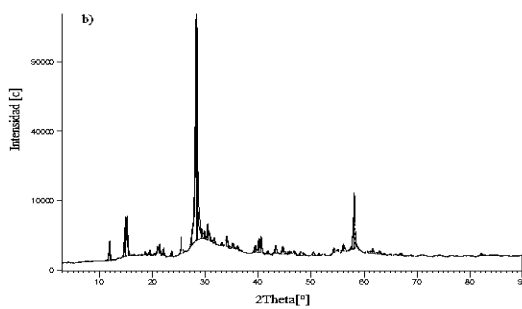
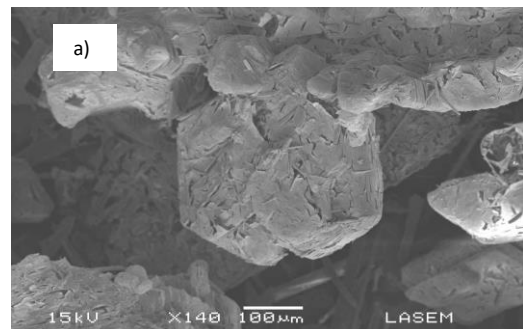
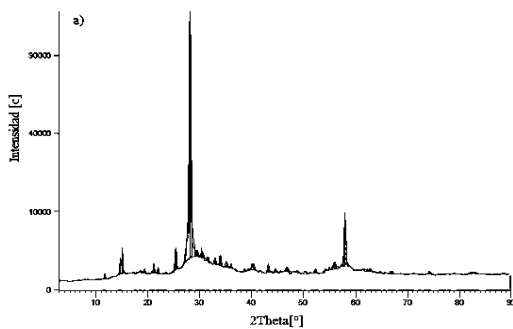


Figura 7. DRX y SEM de ácido bórico obtenido a partir de colemanita a), hidroboracita b) y ulexita c).

Los picos que se observan en el valor 2Θ de $14,7^\circ$, 28° y $57,9^\circ$ en los difractogramas corresponden a los picos característicos del ácido bórico [4].

En las micrografías se observan de cristales hexagonales de diferentes dimensiones indicando la presencia de ácido bórico.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos por caracterización química, mediante técnica de análisis volumétrico permitió determinar el contenido de B_2O_3 en las diferentes muestras utilizadas para la producción de ácido bórico, conocer la conversión alcanzada en la lixiviación y el bajo contenido de B_2O_3 en los barros residuales.

El análisis de las muestras mediante SEM permitió conocer las estructuras heterogéneas características de los boratos y de los productos obtenidos mientras que el análisis de los difratogramas permite conocer las fases cristalinas los minerales de boro y otros minerales asociados presentes que acompañan a estos con detalle, observando el orden de intensidad decreciente y el valor de 2Θ .

En el caso del mineral colemanita, se determinó que el mineral posee alta ley, mostrando gran presencia de colemanita, y un barro contaminado de sulfato de calcio y otras impurezas. La estructura prismática observada en las micrografías que indican la presencia principal del yeso.

Para el caso del mineral ulexita, la micrografía mostro una interesante estructura como pequeñas bolas de algodón compuestas de cristales acidulares, fibras alargadas indicando la presencia de este borato, corroborado con el análisis de DRX y otras estructuras que corresponden a las impurezas que acompañan a este mineral. En el caso de sus barros residuales, la micrografía muestra estructuras cristalinas características del yeso en mayor proporción, que coincide con lo que indica los picos del difractograma correspondiente al análisis de esta muestra.

Ambos análisis de DRX y SEM, permitieron una clara información de que las muestras de boro, en el caso del mineral hidroboracita, eran de hidroboracita acompañada de cuarzo y yeso. Y en el barro residual obtenido a partir de la hidroboracita, se ven yeso en gran proporción, cuarzo y vermiculita.

En los tres casos, los difractogramas del análisis del ácido bórico obtenido como producto, presentan picos en el valor 2Θ de $14,7^\circ$, 28° y $57,9^\circ$ que corresponden a los picos característicos del ácido bórico de elevada pureza. Mediante la micrografía se confirma el ácido bórico presente, que cristaliza en forma de capas, por la formación cristales hexagonales.

Finalmente podemos concluir que el método de producción de ácido bórico a bajas temperaturas es una alternativa viable, obteniendo ácido bórico de pureza aceptable, bajas perdidas en las colas del proceso y tiempos de reacción no extremadamente altos, duplicando el tiempo en caliente. Resta estudiar métodos de recupero del agua consumida.

REFERENCIAS

1. A. S. Brioché, "boron", U.S. Department of the interior, U.S. Geological Survey. Minerals Commodity Summaries 2023.47.2023.
2. W. G. Woods "An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry" Office of Environmental Health and Safety, University of California, Riverside, California.
3. A. Riveros, L. Ale Ruiz, N. Tolaba, M. Bonini, A. Nava, L. Romano, "Comparative study of boric acid production from different borates and room temperature". 11th Congress of Chemical Engineering. Buenos Aires, Argentina. 2023.

4. M. Bingöl, M. Çopur, “Determination of optimum conditions of boric acid production from Colemanite by using CO₂ high-pressure reactor”.*Journal of CO₂ Utilization*, 29, 29-35. 2019.

**ARCILLAS PILAREADAS. SINTESIS Y CARACTERIZACION
PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO DESECANTE
PILLARED CLAYS. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
FOR ITS POTENTIAL APPLICATION AS A DESICCANT**

Natalia Castrillo^{1/2/3}, Adela Mercado^{2/4}, Lilian Davies^{1/2/4}, Karim Sapag⁵

¹ INIQUI-Conicet, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina

² CIUNSa, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina

³Fac. de Cs Naturales, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150, Argentina

⁴Fac. de Cs Exactas, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150, Argentina

⁵Instituto de Física Aplicada "Dr. Zgrablich". Av. Ejército de los Andes 950, 5700, Argentina

ncastrillo@unsa.edu.ar

RESUMEN

Las características estructurales y propiedades de textura (superficie y porosidad) de las arcillas permiten que estos materiales puedan ser usados en procesos de adsorción y catálisis. No obstante, diferentes modificaciones producen una serie de cambios texturales y estructurales que generalmente mejoran sus propiedades. En este sentido, el desarrollo de nuevos materiales arcillosos que presentan características físicas adecuadas para ser utilizados en adsorción y catálisis es un tema de interés actual. Entre estos materiales se encuentran las arcillas pilareadas (PILCs), que se obtienen mediante la sustitución de los cationes intercambiables e interlaminares de las arcillas tipo esmectita, por grandes oligocaciones de metales, fácilmente hidrolizables, los que son anclados entre las láminas por efecto térmico.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de PILCs de aluminio, hierro y fases mixtas hierro-aluminio, utilizando como material de partida una arcilla natural argentina. Los resultados de caracterización revelan que los materiales pilareados presentan aumento en el espaciado basal. Así también muestran buena resistencia térmica. Estas características, relacionadas con la incorporación de los pilares en la estructura laminar de la arcilla de partida, serían adecuadas para su potencial uso en procesos de Adsorción.

Palabras Clave: Caracterización, Arcillas pilareadas, síntesis, desecantes.

ABSTRACT

The structural characteristics and textural properties (surface and porosity) of clays allow these materials to be used in adsorption and catalysis processes. However, different modifications produce a series of textural and structural changes that generally improve their properties. In this sense, the development of new clayey materials that present adequate physical characteristics to be used in adsorption and catalysis is a topic of current interest. Among these materials are pillared clays (PILCs), which are obtained by replacing the exchangeable and interlaminar cations of smectite-type clays with large, easily hydrolyzable metal oligocations, which are anchored between the layers by thermal effect.

This paper presents the synthesis and characterization of PILCs of aluminium, iron and mixed iron-aluminum phases, using a natural Argentinian clay as starting material. The characterization results reveal that the pillared materials present an increase in the basal spacing. Thus they also show good thermal resistance. These characteristics, related to the incorporation of the pillars in the laminar structure of the starting clay, would be adequate for its potential use in adsorption processes.

Keywords: Characterization, Pillared clays, synthesis, desiccants.

INTRODUCCIÓN

Los desecantes son agentes que exhiben una fuerte afinidad con la humedad que adsorben de la atmósfera. La deshumidificación contribuye a evitar problemas tales como corrosión, condensación, olores, moho, etc. Entre las industrias que utilizan desecantes se encuentran las de empaquetamiento de componentes electrónicos, farmacéuticos e industriales. Los más usados por las mismas son gel de silicio, tamices moleculares y carbón activado.

Durante los últimos años existió un creciente interés en utilizar materiales de bajo costo y de fácil acceso para el uso como desecante, tales como sepiolita, caolinita, zeolita y bentonita, manifestando todos ellos eficacia dentro de un rango de temperatura y HR normal. Las arcillas bentonitas se caracterizan principalmente por ser sólidos porosos, con área superficial elevada y con posibilidad de ser funcionalizadas, regeneradas y reutilizadas.

Dentro de la nueva generación de adsorbentes preparados a partir de materiales arcillosos se encuentran las Arcillas pilareadas” (PILCs) [1, 2] Las mismas son sintetizadas mediante intercambio iónico de cationes de la arcilla, como Ca^{2+} y Na^+ , por cationes mayores como por ejemplo polihidroxidaciones de Al, Zr, Fe, Ti y otros. El material resultante, después de la calcinación, contiene óxidos que funcionan como pilares, manteniendo las láminas separadas y exponiendo las superficies internas de las arcillas. Dadas las características de termoestabilidad, tamaño de poro y superficie específica, las PILCs tienen gran potencialidad de ser empleadas como adsorbentes en diversas aplicaciones. La bibliografía de preparación y aplicación de las PILCs es extensa, algunas revisiones han sido presentadas [2, 3].

Desde el año 2011, parte de los objetivos de nuestra línea de investigación están concentrados en estudiar la adsorción de humedad en materiales basados en bentonitas naturales. Los datos obtenidos en una diversidad de condiciones experimentales fueron utilizados para dilucidar el mecanismo que gobierna tal proceso y los factores que promueven el mismo. Algunos de estos materiales fueron evaluados luego en estudios de reutilización.

Ante esto, y como una alternativa para mejorar la capacidad de retención de humedad en los materiales ya estudiados, se sintetizaron y caracterizaron arcillas pilareadas (PILCs) a partir de una arcilla bentonita natural argentina (con alto contenido de esmectitas) y oligocaciones de aluminio, hierro y fases mixtas hierro-aluminio. De esta forma se investigaron los efectos del metal y los efectos de las relaciones Fe/Al, utilizadas en la síntesis, sobre las propiedades físico-químicas de las PILCs sintetizadas, con el objeto de realizar comparaciones entre las mismas, destacando las propiedades estructurales y texturales de interés para sus posibles aplicaciones como material adsorbente.

PARTE EXPERIMENTAL

El estudio estructural y mineral fue realizado con la técnica de difracción de Rayos X (DRX) usando un equipo Philips 3020 con ánodo de Cu y filtro de Ni. Los valores de la primera reflexión $d(001)$ se determinaron mediante la ecuación de Bragg, y restando de éstos el espesor de las láminas de silicato (9,4 Å), se calcularon las distancias interlaminares (Δd) correspondientes. Los grupos superficiales y la información adicional de la estructura, se obtuvo por espectroscopia de Infrarrojo, realizada con un equipo Spectrum GX Perkin Elmer en el rango comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , usando pastillas de KBr (grado espectroscópico) con 1% de muestra. La composición química de las muestras fue determinada por fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda, Tubo de Rh, de 3 kW. Se trabajó a 50 kV y 40 mA. Las

muestras se prepararon por fusión con tetraborato de Li a 950 °C a una relación muestra / fundente de 1 en 10. Las curvas de calibrado se construyeron con patrones de referencia certificados.

La arcilla estudiada es una bentonita nacional natural, denominada BG, seleccionada en función de los resultados de adsorción que presentaron su fracción natural, purificada y modificada. La misma, de color blanco, fue caracterizada en trabajos previos [4]. Las principales características de la bentonita BG se observan en la Tabla 1

Tabla 1. Características principales de la bentonita BG.

Capacidad de Intercambio Catiónico: 1,61 meq/g	Volumen de microporos $V_{\mu p}$: 0,01 cm ³ /g
Distancia interplanar d001: 14,9 Å	Volumen total de poros V_{Tp} : 0,09 cm ³ /g
Superficie específica BET: 77 m ² /g	Composición mineralógica: esmectita (mineral arcilloso principal) e impurezas de cuarzo y feldespato
Fórmula estructural: $(Si_{7,93}Al_{0,07})(Al_{2,90}Fe_{0,16}Mg_{0,82}Mn_{0,002}Ti_{0,02})(Na_{0,76}Ca_{0,17}K_{0,04})O_{20}(OH)_4$	

La bentonita pilareada BG Al-PILC se preparó siguiendo el método de intercalación directa con posterior calcinación [5]. En primer lugar se realizó la síntesis del oligocatiión de aluminio (ión Keggin) mediante hidrólisis de una solución 0,2 M de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ con solución de Na(OH) 0,5 M manteniendo una relación $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2$. Dicha relación asegura una mayor densidad de pilares, como consecuencia de la mayor microporosidad generada para un mismo espaciado basal. La base fue agregada lentamente a la solución de aluminio, a 60 °C y en agitación constante. La solución se dejó envejecer bajo agitación durante 12 h. La solución pilareante obtenida, se incorporó gota a gota a la suspensión de arcilla al 3 % m/v, con una relación meq Al/g arcilla = 20, cantidad que supera ampliamente la CIC. A continuación, se mantuvo en agitación 1 h y la mezcla se dejó reposar durante 12 h para su floculación. Posteriormente se separó el sobrenadante y se realizó el lavado del sólido. Se secó en estufa a 60 °C y se calcinó durante 1 hora a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10° /min. Dicha temperatura permite el anclaje de los cationes que harán de “pilares”, sin llegar a perderlos por posterior deshidroxilación.

Para la síntesis de BG Fe-PILC el agente pilareante utilizado fue el complejo metálico acetato trinuclear hierro (ATNFe), el cual se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito por Yamanaka y Hattori [6]. Este complejo, cuya fórmula estructural es: $[Fe_3O(OCOCH_3)_6CH_3COOH(H_2O)_2]NO_3$, se caracterizó previamente quedando en evidencia que el producto obtenido es de alta pureza. Para la síntesis de la arcilla pilareada se preparó una solución 0,04 M del complejo ATNFe, la cual se agregó gota a gota a una suspensión de bentonita preparada previamente al 1 % m/v a 35 °C bajo agitación y con relación meq Fe/g arcilla = 20, de acuerdo a la CIC de la bentonita, asegurando con dicha relación la incorporación del oligocatiión de Fe en el espaciado interlaminar. Para realizar el intercambio catiónico, la mezcla obtenida se dejó envejecer bajo agitación durante 3 h a temperatura ambiente. Se descartó el sobrenadante y el sólido se lavó múltiples veces hasta prueba negativa de Fe^{3+} . El sólido se secó a 60 °C y a continuación se calcinó a 500 °C durante 1 h.

Para la síntesis de BG Fe/Al-PILC se utilizó una solución oligomérica de Hidroxi Fe/Al (HFA). La obtención de la misma se realizó a partir de la solución de ATNFe 0,04 M la cual se agregó gota a gota a la solución de Al con agitación. Las relaciones Fe/Al de la solución oligomérica de HFA preparadas fueron 0,1; 0,5 y 1,0. Se dejó en reposo 7 días y posteriormente se dejó envejecer a 120 °C por 4 h. Para el intercambio, se agregó gota a gota la solución de HFA a la suspensión de bentonita (1 % m/v) con relación $[meq(Al + Fe)]/g$ arcilla = 30 y posterior agitación. Se dejó en reposo 16 h, se lavó múltiples veces

y se secó a 60 °C. Posteriormente, se calcinó a 500 °C durante 1 h. Las PILCs con pilares de óxidos mixtos fueron denominadas de la siguiente manera: “nombre de bentonita, Fe/Al, relación Fe/ Al, PILC”.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se muestran los espectros FTIR en la región de 400-4000 cm^{-1} , de las muestras en estudio. La bentonita natural BG presenta el perfil característico de las esmectitas- montmorilonitas [7]. Se observa un pico intenso a 3630 cm^{-1} , asociado a la vibración de estiramiento de grupos -OH individuales. En tanto que las vibraciones de los grupos -OH hidratados corresponden a los picos situados a 3438 cm^{-1} (estiramiento). La banda ancha de vibración de estiramiento del enlace Si-O de la capa tetraédrica aparece centrada a 1035 cm^{-1} . Las bandas de flexión del OH en 920 cm^{-1} y 850 cm^{-1} son atribuidas a deformaciones de grupos Al-OH, y Mg-Al-OH respectivamente. La señal en 790 cm^{-1} se asigna a la vibración Si-O característica de cuarzo, el cual también presenta bandas que se superponen con la de Si-O a 1035 cm^{-1} . Las bandas posteriores a 522 cm^{-1} y 467 cm^{-1} son atribuidas a las deformaciones de los enlaces Al-O-Si y Si-O-Si respectivamente [7]. Al analizar comparativamente las bandas para la arcilla natural y BG Al-PILC, se observa que se mantuvo la estructura del material de partida en el material pilareado. Sin embargo, en el espectro de BG Al-PILC la banda a 3438 cm^{-1} también se asocia al estiramiento OH de los hidroxilos pertenecientes al Al_{13} (catión tipo Keggin) por lo que es más ancha, ya que hay un mayor número de enlaces aportando a la misma. Las bandas posteriores son similares a las encontradas en la arcilla natural, evidenciando que en BG Al-PILC se mantiene la estructura de la esmectita de partida. Igualmente, en el espectro de BG Fe-PILC predominan las mismas bandas de la arcilla natural. No se presenta ningún pico atribuible a los grupos unidos al metal del ATNFe, lo cual significa que dichos grupos fueron eliminados en la etapa de calcinación. Sin embargo, se observan diferencias en la región de estiramiento de OH. La banda a 3630 cm^{-1} se dispersa, observándose en su lugar pequeños hombros cerca de 3627, 3655 y 3712 cm^{-1} . Este último hombro sería debido a grupos silanoles formados a partir de la capa tetraédrica tras la síntesis [8]. Asimismo, durante la calcinación, además de los pilares de óxidos formados en la región interlaminar, el ATNFe se deposita como óxido sobre la superficie laminar de la arcilla e interacciona con grupos Si-O-Si generados y con grupos OH remanentes [9]. Del mismo modo, la disminución del pH de la suspensión provoca la destrucción de las partículas más pequeñas y de los bordes de las capas ocasionando que el SiO_2 tetraédrico precipite como sílice coloidal [9]. En este sentido, la banda a 1050 cm^{-1} disminuye con la presencia de Fe en la muestra. Bandas características correspondientes a las vibraciones de los enlaces Fe-O y Fe-O-H aparecen a 470 y 1000 cm^{-1} respectivamente, difíciles de diferenciar de las correspondientes a la arcilla natural a 467 y 1035 cm^{-1} [10]. Los espectros para las arcillas pilareadas mixtas, varían con la relación Fe/Al. Esto sería atribuido a los cambios de acidez superficial que acontece de manera gradual.

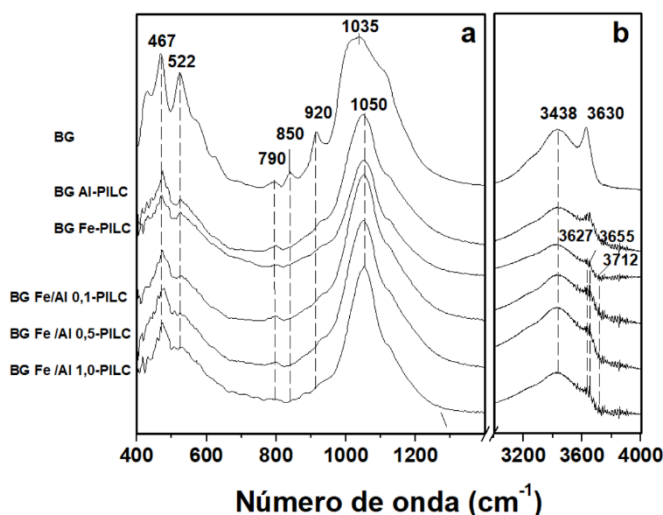


Figura 1. Espectros FTIR de muestras en estudio entre 400-1400 cm^{-1} (a) y en la región de estiramiento del OH (b).

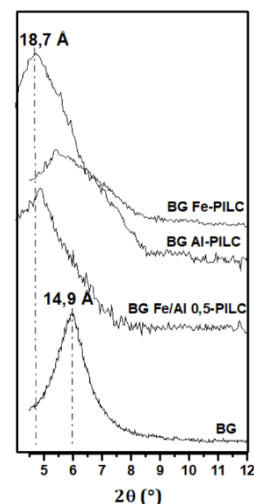


Figura 2. DRX de BG y las PILCs sintetizadas

En este sentido, con la relación creciente Fe/Al (0,5 y 1) disminuye la intensidad de la banda asociada al estiramiento del OH, presentándose pequeños hombros, al igual que en la Fe-PILC. Las variaciones en las relaciones Fe/Al pueden explicar también la disminución de la banda a 1050 cm^{-1} , correspondiente al enlace Si-O-Si, en las diferentes muestras.

La Figura 2 muestra los difractogramas obtenidos para las PILCs sintetizadas en conjunto con el de la arcilla natural BG, en la misma se puede observar que el proceso de pilarización modificó el espaciado d001, debido a la presencia del oligocación en la interlámina.

La forma de los picos en los difractogramas evidencia, según lo reportado por Arrellano et al. [11], que en la BG Al-PILC las interacciones favorecidas fueron cara-cara obteniéndose un material más ordenado que en el caso de BG Fe-PILC. La baja intensidad del pico correspondiente a esta última muestra puede asociarse a la presencia de una estructura desordenada en el material en el que puede ocurrir que no todas las especies en la interlámina sean idénticas [12], obteniéndose además un menor aumento de d001. Maes y Vansant [13] reportaron que la hidrólisis que sufre el complejo ATNFe en solución acuosa al momento de preparar la solución pilarente es además promovida por la presencia de la arcilla natural durante el intercambio catiónico lo que implica que la misma puede ocurrir aún en la interlámina generando pilares diferentes y por tanto esto podría explicar el difractograma obtenido. El aumento de d001 en BG Fe/Al 0,5 PILC respecto a BG Fe-PILC posiblemente obedece a que la presencia de Al, que implica una menor proporción de Fe en las soluciones de intercalación, conlleva una mejor condensación de policationes, principalmente constituidos por Al, los cuales serían capaces de intercalarse de manera más específica y compensar de forma eficiente la carga interlaminar del aluminosilicato. La diferencia del d001 entre la arcilla pilareada y la natural calcinada se representa como Δd , en el caso de las Al-PILC, valores de Δd menores a 9 \AA indicarían que el proceso de pilarización no fue efectivo [12]. En la Tabla 2 se muestran los valores calculados correspondientes al Δd de cada material, utilizando el valor determinado para BG calcinada ($9,4 \text{ \AA}$). Los resultados se corresponden con los esperados y son similares a los reportados por otros autores [6, 12, 13].

Tabla 2. Valores de d_{001} y Δd obtenidos para las PILCs.

BG Al-PILC		BG Fe/Al 0,5 PILC		BG Fe-PILC	
d_{001} (Å): 18,7	Δd (Å): 9,3	d_{001} (Å): 18,3	Δd (Å): 8,9	d_{001} (Å): 16,4	Δd (Å): 7,0

En la Tabla 3 se resume la composición elemental de muestras en estudio, representada como porcentaje en masa de óxidos. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrada en BG es típica para este tipo de materiales arcillosos. Un bajo porcentaje de Fe forma parte de la estructura de este mineral mediante la sustitución isomórfica de Al en la capa octaédrica [4].

Tabla 3. Composición química de BG y sus muestras pilareadas (% en masa de óxido)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
BG	59,64	17,06	1,48	0,02	3,38	1,50	2,64	0,58	3,50	40,24
BG Al-PILC	55,21	26,82	1,69	0,02	3,99	0,60	0,67	0,55	2,06	32,63
BG Fe/Al 0,1-PILC	56,75	26,70	8,51	0,02	3,90	0,68	0,57	0,54	2,13	6,67
BG Fe/Al 0,5-PILC	49,15	21,83	17,62	0,02	3,41	0,53	0,52	0,43	2,25	2,79
BG Fe/Al 1-PILC	48,70	20,29	22,88	0,01	3,38	0,56	0,53	0,48	2,40	2,13
BG Fe-PILC	45,22	12,01	33,81	0,01	3,05	0,66	0,98	0,45	3,77	1,34

Según se observa en la tabla, los cationes de capa intermedia de la Montmorillonita de partida (Na^+ , Ca^{2+} y K^+) se habrían intercambiado con los oligocaciones en los materiales sintetizados. Así, el contenido de Al_2O_3 aumentó desde BG Fe/Al 1,0- PILC hasta BG Al- PILC, mientras que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuyó gradualmente. Análogamente, el contenido de Fe_2O_3 aumentó desde BG Fe/Al 0,1- PILC hasta BG Fe- PILC, sin embargo, la relación $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ se redujo bruscamente. Esto podría indicar, para el caso de las PILCs preparadas con fases mixtas presentarían mayor incorporación de hierro en relación al aluminio, aunque incorporado no necesariamente como pilar, sino como cluster de óxidos sobre bordes y superficie de las PILCs.

CONCLUSIONES

Los materiales sintetizados mantuvieron, parte de las propiedades de la arcilla natural de partida. Aumentos en el espaciado basal, evidenciaron la presencia de pilares en la interlámina del material, siendo más evidente para la PILC con mayor contenido de Al. Los resultados obtenidos por FTIR evidenciaron que los materiales obtenidos presentan buena resistencia térmica. Los resultados del análisis químico, ratificaron la incorporación de Al, Fe y fases mixtas Fe/Al, sobre la estructura de la arcilla luego del proceso de pilareado, con una subsecuente disminución en la proporción de Si y cationes de capa intermedia.

Análisis estructurales, texturales y de acidez en realización permitirán continuar hacia un estudio más detallado sobre aspectos fisicoquímicos de las arcillas pilareadas y su correlación con propiedades adsorptivas, de manera tal de poder evaluar a futuro, su comportamiento como materiales adsorbentes para su uso como desecantes.

REFERENCIAS

1. D. E. W. Vaughan. "Zeolites and other microporous materials". Studies in Surface Science and Catalysis. 49; 95-116. 1989.
2. V. Gallardo. "A Study on Pillared Clays". PhD Thesis. University of Salford, UK., 1990.
3. S. B. C. Pergher, A. Corma, V. Fornes. "Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades". Química Nova, 22 (5); 693-709. 1999

4. N. Castrillo, A. Mercado, C. Volzone. "Solid desiccants from natural and modified bentonites". *Cerâmica*. 64(372); 526–537. 2018.
5. K. Sapag, S. Mendioroz. "Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids" Pillared clays. *Colloids Surf. A*. 187–188:141–149. 2001.
6. S. Yamanaka, M. Hattori. "High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite". *Materials research bulletin*. 19(2); 161-168. 1984.
7. J. Madejová. "FTIR techniques in clay mineral studies". *Vib. Spectrosc.* 31(1); 1-10. 2003.
8. D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang. "Preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays". *Clays Clay Miner.* 41; 317-327. 1993.
9. F. Bergaya, B. Theng, G. Lagaly. "Handbook of Clay Science", 1st edition, 2006.
10. P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, T. Chen. "A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay". *J. Colloid Interface Sci.* 324; 142-149. 2008.
11. S. Arrellano, G. Gallardo y G. Osorio. "Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio". *Revista de la Sociedad Química de México*. 44 (3); 204-208. 2000.
12. M. Vicente, A. Gil and F. Bergaya. "Pillared clays and clay minerals". *Developments in Clay Science*. 5; 523-557. 2013.
13. N. Maes, E. Vansant. "Study of Fe₂O₃-pillared clays synthesized using the trinuclear Fe (III) acetato complex as pillaring precursor". *Microporous Materials*. 41; 43-51. 1995.

ESTUDIO DEL PERIODO DE REPOSICIÓN DE BARRAS EN MOLIENDA CONVENCIONAL

STUDY OF THE REPLACEMENT PERIOD OF ROD IN CONVENTIONAL GRINDING

Olcay Barreda, R.¹, Quiero Gelmi, A.¹

¹ Universidad Arturo Prat, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Metalurgia y Minas, Av. Arturo Prat #2120, 110000, Iquique, Chile.
rolcay@unap.cl.

RESUMEN

Generalmente en los procesos minero-metalúrgicos la molienda es la última etapa de conminución y tiene como principal objetivo obtener una granulometría adecuada para los procesos de concentración mineral, como por ejemplo lo son la concentración magnética y flotación. El presente trabajo fue desarrollado en el proceso de beneficiamiento de fosfato, específicamente en una línea de molienda convencional de barras de circuito cerrado inverso con capacidad de alimentación total de aproximadamente 100 t/h, con la finalidad de obtener un análisis cuantitativo del periodo más adecuado para la reposición de barras y con ello poder entregar mejoras en producción, operación, mantención, seguridad, etc. Entre los principales resultados se tiene a destacar que: i) la granulometría de alimentación a la molienda de barras es 100% < 1 3/4" (producto del circuito de chancado); ii) la granulometría requerida en la salida de molienda es un 80% pasante entre 500 a 600µm; iii) los pesos específicos de los minerales calcítico y dolomítico alimentados al circuito de molienda son de: 2,70g/cm³ y 2,80g/cm³ respectivamente; iv) los grados de reducción mineral (GRM) para el primer y segundo periodo analizados (7 y 14 días) fueron en torno de 42 y 45 respectivamente; v) el índice de dureza determinado para mineral calcítico y dolomítico fue en torno de 10,4KWh/t y 10,9KWh/t respectivamente; vi) los consumos de energía en la molienda fueron en torno de 3,8KWh/t y 4,4KWh/t para mineral calcítico y dolomítico respectivamente; vii) la cantidad de quiebra de barras en kilogramos (QB) por día (d) se correlaciona a la siguiente ecuación: $QB(d) = -0,148d^3 + 2,47d^2 - 49,67d + 166$. Conforme los resultados obtenidos se sugiere que puede ser realizada la reposición de barras por un periodo mayor a 7 días (operación actual) y con ello disminuir el tiempo mensual de paradas en el circuito de molienda, obteniendo así una mayor productividad de concentrado fosfático entre otras diversas ventajas operacionales.

Palabras Clave: molienda, índice de dureza, productividad.

ABSTRACT

Generally in mining-metallurgical processes, the grinding is the last stage of comminution and its main objective is to obtain an adequate granulometry for mineral concentration processes, such as magnetic concentration and flotation. The present work was developed in the phosphate beneficiation process, specifically in a conventional inverse closed circuit bar grinding line with a total feeding capacity of approximately 100 t/h, in order to obtain a quantitative analysis of the most appropriate period for the replacement of rod and with it to be able to deliver improvements in production,

operation, maintenance, safety, etc. Among the main results, it should be noted that: i) the granulometry of the feed to the grinding of rod is 100% < 1 3/4" (product of the crushing circuit); ii) the granulometry required at the grinding output is 80% through between 500 and 600µm; iii) the specific weights of the calcitic and dolomitic minerals fed to the grinding circuit are: 2.70g/cm³ and 2.80g/cm³ respectively; iv) the degrees of mineral reduction (GRM) for the first and second periods analyzed (7 and 14 days) were around 42 and 45 respectively; v) the hardness index (Work Index) determined for calcitic and dolomitic mineral was around 10.4KWh/t and 10.9KWh/t respectively; vi) the energy consumption in the grinding was around 3.8KWh/t and 4.4KWh/t for calcitic and dolomitic mineral respectively; vii) the number of rod breaks in kilograms (QB) per day (d) is correlated to the following equation: $QB(d) = -0,148d^3 + 2,47d^2 - 49,67d + 166$. According to the results obtained, it is suggested that the replacement of rod can be carried out for a period greater than 7 days (current operation) and thereby reduce the monthly stoppage time in the grinding circuit, thus obtaining a higher productivity of phosphate concentrate, among other things. several operational advantages.

Keywords: grinding, rod, work index, productivity.

INTRODUCCIÓN

La molienda es la última etapa de fragmentación donde generalmente los productos se obtienen en el rango de centímetros a micrómetros. En el procesamiento de minerales la reducción de tamaño es necesaria para diversos objetivos como el de obtener el grado de liberación adecuado para el proceso de concentración utilizado, siendo en este caso en particular la concentración magnética (magnetita) y flotación (apatita). El grado de conminución del mineral de interés debe ser fijado teniendo en vista diversos factores en busca de la mejor optimización del proceso global, como por ejemplo, costos de energía, tasa de alimentación, consumo de cuerpos moledores, carga circulante, recuperación metalúrgica entre otros. Los molinos de barras son molinos tubulares, cuya relación largo/diámetro es 1.25:1 y generalmente son fabricados con tamaños hasta 4.5 metros de diámetro por 6.0 metros de largo como se ilustra en la Figura 1.



Figura 1: Molino de barras.

Para que una partícula sea fracturada es necesario que sea sometida a una fuerza que exceda su resistencia al quiebre. La forma de cómo se fractura una partícula depende principalmente de su naturaleza y del modo como la fuerza de quiebre es aplicada. Existen tres tipos de fracturas: i) Abrasión: ocurre cuando la fuerza es insuficiente para provocar una fractura en toda la partícula, existe una concentración local de esfuerzos que genera una distribución granulométrica de partículas finas, ese tipo de fractura puede ser provocado por fricción entre las partículas o el cuerpo moledor con las partículas; ii) Compresión: ocurre cuando la fuerza es aplicada de forma lenta y permite que con el apareamiento de la fractura el esfuerzo sea aliviado, así la fuerza es un poco superior a

la resistencia de la partícula, de este tipo de fractura resultan pocos fragmentos de gran diámetro; iii) Impacto: se origina cuando la fuerza es aplicada de forma rápida y en intensidad muy superior a la resistencia de la partícula, por ejemplo en las zonas de caída de las barras, existe de esta fractura una amplia distribución granulométrica de partículas finas. En los molinos tubulares ocurren simultáneamente los diversos tipos de fractura, siendo la predominancia de un tipo u otro función de las variables de proceso. El presente trabajo fue desarrollado en el proceso de beneficiamiento de fosfato, específicamente en una línea de molienda convencional de barras de circuito cerrado inverso con capacidad de alimentación total de aproximadamente 100t/h, con la finalidad de obtener un análisis cuantitativo del periodo más adecuado para la reposición de barras y con ello poder entregar mejoras en producción, operación, seguridad entre otras.

PARTE EXPERIMENTAL

El estudio fue basado en el monitoreo del consumo de energía, granulometría de alimentación y producto de molienda, grado reducción del mineral (GR), cantidad de quiebra de barras (QB), índice de dureza de cada mineral (WI), porcentaje de sólidos en masa de la pulpa entre otros. Por un periodo de dos semanas consecutivas con muestreos diarios sin reposición de barras para realizar la comparación con el periodo actual de reposición de barras que es a cada una semana. La alimentación al proceso de molienda durante el periodo de estudio fueron minerales de tipo calcítico y dolomítico con leyes en torno al 5.0% en P₂O₅.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PESO ESPECÍFICO Y ANÁLISIS QUÍMICO

El peso específico fue determinado mediante picnómetro para cada muestra mineral, fueron realizadas tres mediciones, los resultados de sus promedios se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Peso específico de mineral calcítico y dolomítico.

Mineral	Peso específico (g/cm ³)
Calcítico	2,70
Dolomítico	2,80

Es posible observar en los minerales calcítico y dolomítico presentan valores similares de peso específico, sin embargo, el mineral dolomítico tiene un valor de aproximadamente 5% mayor. Estos valores son importantes para un buen control del porcentaje de sólidos en la molienda. El análisis químico de los principales elementos de cada muestra mineral se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis químico de mineral calcítico y dolomítico.

Mineral	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂
Calcítico	5.65	4.15	1.55
Dolomítico	5.33	9.54	4.83

Se puede observar que ambos minerales tienen una ley en torno al 5,0% P_2O_5 , el mineral dolomítico posee mayores leyes de MgO y SiO_2 , en aproximadamente 2.5 veces más que el mineral calcítico.

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE ALIMENTACIÓN Y PRODUCTO DE MOLIENDA

Los análisis granulométricos típicos de alimentación y producto de la molienda de barras para minerales calcítico y dolomítico en todo el periodo de evaluación se presentan en la Figura 1.

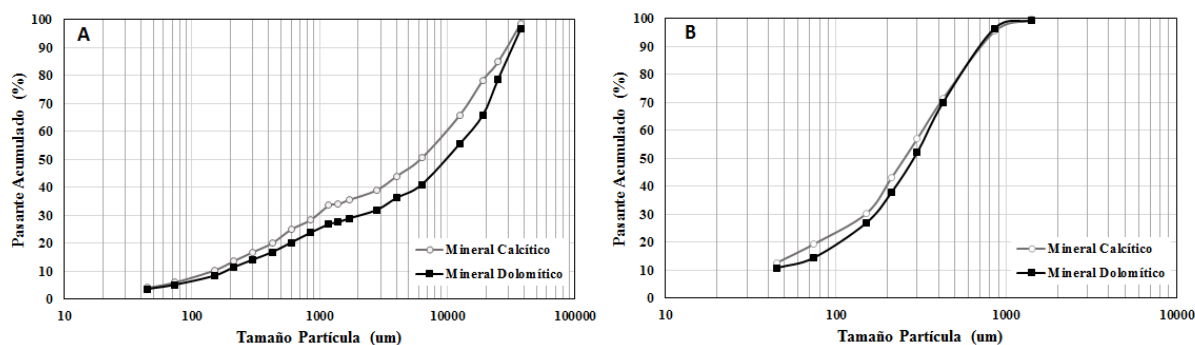


Figura 1: Análisis granulométrico típico de la alimentación (A) y producto de molienda (B).

En la Figura 1(A) se puede observar claramente que la granulometría de alimentación presenta una variación cuando se alimenta mineral calcítico y dolomítico, siendo un 80% pasante en $20000\mu m$ y $25000\mu m$ respectivamente, que corresponden a valores menores del producto de chancado $< 1\frac{3}{4}$ ". En caso del producto de la molienda Figura 1(B) fue muy similar el tamaño, en donde el rango de tamaño para un 80% pasante se concentra para un $550\mu m$ con un tamaño medio de $300\mu m$ aproximadamente.

ANÁLISIS DEL GRADO DE REDUCCIÓN DE LA MOLIENDA DE BARRAS

En la Figura 2 se presenta el grado de reducción (GR) de la molienda de barras considerando todo el periodo de evaluación, en donde, se considera la razón de las aberturas que permiten dejar pasar partículas con el 80% de la alimentación y del producto respectivamente.

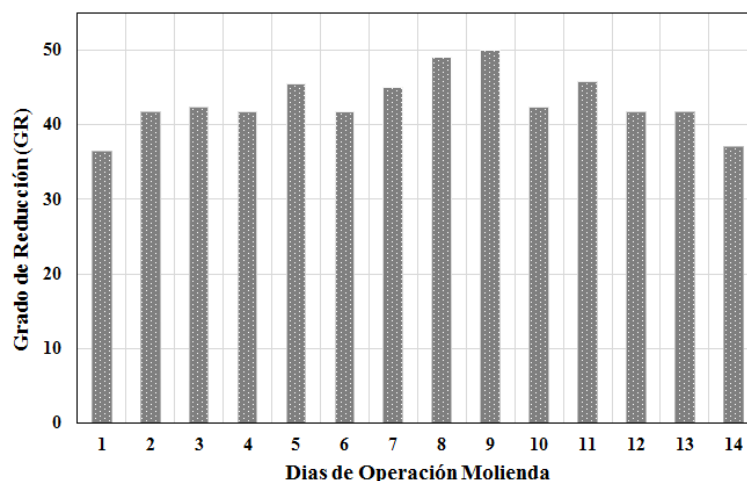


Figura 2: Grado de reducción de minerales versus periodo de operación molienda.

En la Figura 2 fue posible observar que el grado de reducción se encuentra en el rango de 42 para la primera semana y 45 en segunda semana de operación dando un valor promedio por todo el periodo de 43.5. Lo que demuestra que el segundo periodo de reducción fue mejor sin realizar la reposición de barras a los 7 días de operación.

ANÁLISIS DE LA QUIEBRA DE BARRAS

Las barras utilizadas deben tener la dureza suficiente para mantenerse rectas a lo largo de su vida útil, cuyas dimensiones utilizadas fueron: 4400mm de largo, 89.9mm de diámetro y con peso de 270Kg cada una, cuando se afinan demasiado las barras por el desgaste se deben quebrar y no doblar. La Figura 3 presenta el comportamiento de la quiebra de barras en el molino en estudio correspondiente al periodo de análisis.

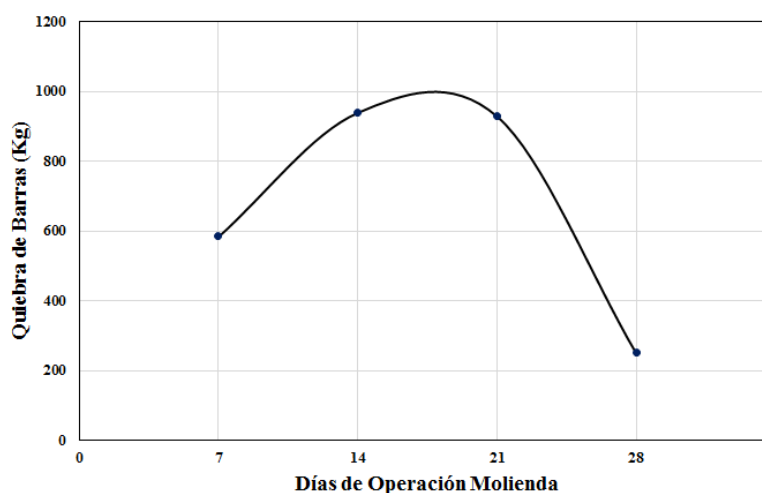


Figura 3: Cantidad de quiebra de barras correspondiente al periodo de análisis.

En la Figura 3 se aprecia que la cantidad de quiebra para una y dos semanas de operación es similar (aprox. 900Kg), pero después de los 14 días de operación continua se recomienda la reposición de barras para mantener el nivel óptimo de llenado del molino, cuyos valores obtenidos de cada periodo señalado fueron: 39 y 37 respectivamente. La cantidad de quiebra de barras en kilogramos (QB) por día (d) se correlaciona a la siguiente ecuación (1).

$$QB(d) = -0,148d^3 + 2,47d^2 - 49,67d + 166 \quad (1)$$

ANÁLISIS DEL CONSUMO DE ENERGÍA EN LA MOLIENDA DE BARRAS

Se realizó un monitoreo del consumo de energía del molino durante todo el periodo de estudio, en la Figura 4 se pueden observar los consumos de energía para cada día de operación.

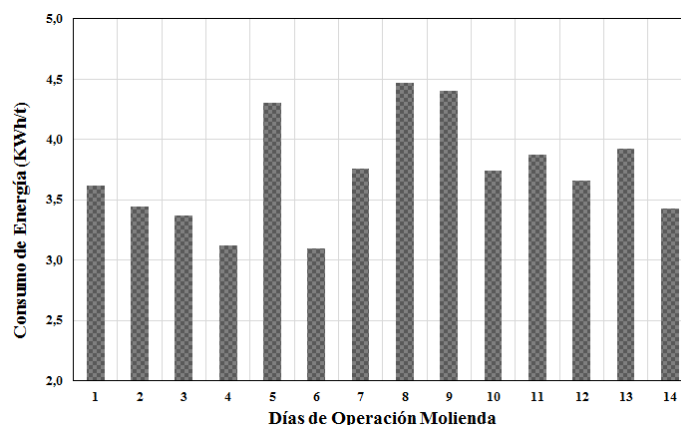


Figura 4: Consumo de energía de molienda versus periodo de operación.

De acuerdo a los resultados obtenidos se tiene que el consumo de energía para mineral calcítico y dolomítico fueron de 3,8KWh/t y 4,4KWh/t respectivamente. Referente a los “Work Index” para mineral calcítico y dolomítico los consumos específicos de energía fueron de 10,4 KWh/t y 10.9 KWh/t, lo que señala que el mineral dolomítico posee una mayor dureza. También se observó un mayor consumo de energía en el segundo periodo de evaluación (7 a 14 días) debido posiblemente a la mayor frecuencia de mineral dolomítico alimentado en dicho periodo. Cabe señalar que también fue controlado en la molienda el porcentaje de sólidos en torno al 68% (balanza Marcy) dentro de los valores deseables para una buena operación.

CONCLUSIONES

Conforme el análisis global de los diferentes resultados obtenidos en la molienda es posible obtener después de dos semanas continuas de operación sin reposición de barras granulometrías satisfactorias en el producto de molienda con tamaños de aproximadamente 550 micrones, es decir, tamaños que se consideran adecuados para las etapas siguientes como: clasificación (hidrociclón), concentración magnética (tambor magnético) y flotación de apatita (celda convencional). El mineral dolomítico presentó una mayor dureza y consumo de energía en la molienda. Finalmente se recomienda realizar la reposición de barras a cada 14 días de operación continua para mantener el nivel de llenado en el molino dentro de los valores recomendados de operación, junto a ello se espera una reducción de paradas programadas del circuito de molienda con ganancias en producción, seguridad operacional entre otras.

REFERENCIAS

1. H. Anticoi, E. Guasch, R. P. Alvaréz, J.M. Ruiz, J. Oliva, C.H. Sampaio. “Rod mill product control and its relation to energy consumption: A case study”. V12, 2022.
2. E. Diaz, L. Voisin, W. Kracht, V. Montenegro. “Using advanced mineral characterisation techniques to estimate grinding media consumption at laboratory scale”. Minerals Engineering, v121, 2018.
3. J. Jeswiet, A. Szekeres, “Energy consumption in mining comminution”. ScienceDirect, 23rd CIRP Conference on life cycle engineering, v48, 2016.
4. Y.E. Pural, M. Celic, M. Ozer, F. Boylu. “Effective circulating load ratio in mill circuit for milling capacity and further flotation process – lab scale study”. Physicochemical problems of mineral processing”. V58, 2022.
5. M. Rezaeizadeh, M. Fooladi, M.S. Powell, S.H. Mansouri, N.S. Weerasekara. “A new predictive model of lifter bar wear in mills”. Minerals Engineering, v23, 2010.
6. G.M. Rosales, J.M. Andrade, G.M. Alvarado, E.S. Espinoza, D.G. Nava. “Investigación experimental en el consumo de energía específica y reducción de tamaño en la molienda de bolas usando diferentes tipos de elevador”. Ingeniería, Investigación y Tecnología, v21, n°2, 2020.
7. A. D. Ahmadabadi, Z. Pourkarimi, M. Noaparast, S.Z. Shafei, E. Jorjani. “Evaluation of grinding circuit performance in Esfordi phosphate processing plant”. Iranian journal of science and technology, v32, 2008.
8. J. Mijares, A. Guanipa. “Molienda de minerales no metálicos”. Editorial Académica Española Edición, 2020.
9. F. C. Bond. “Third Theory of Comminution”. Min. Eng. Trans. AIME, 193 484-494, 1952.
10. F. C. Bond. “Crushing and Grinding Calculations”. Allis Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wisconsin. 1961.
11. D.M. Chakrabarti. “Simple Approach to Estimation of Work Index”. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Min. Proc. Ext. Metall.), May-August 2000, 109, 2000.
12. L.G. Austin, R.R. Klimpel, “The Theory of Grinding Operations”, Ind. Eng. Chem., 56 (11) 18-29, 1964.
13. T.F. Berry, R.W. Bruce. “A simple method of determining the grindability of ores”, Canadian Mining Journal, 87 63-65, 1966.
14. E.G. Kelly, D.J. Spottiswood, “Introduction to Mineral Processing”, John Wiley & Sons, Great Britain, 1987.
15. J.L. Beraldo. “Moagem de minérios em moinhos tubulares”. Pró-Minério/Editora Edgard Blucher Ltda, 1987.

EVALUACIÓN DE POLÍMERO SINTÉTICO Y ORGÁNICO PARA ESPESAMIENTO DE MINERALES FINOS

EVALUATION OF SYNTHETIC AND ORGANIC POLYMER FOR THICKENING OF FINE MINERALS

Olcay Barreda, R.¹, Quiero Gelmi, A.¹

¹ Universidad Arturo Prat, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Metalurgia y Minas, Av. Arturo Prat #2120, 110000, Iquique, Chile.
rolcay@unap.cl

RESUMEN

Usualmente en los procesos minero-metalúrgicos de fierro y fosfato se encuentra presente el insumo conocido como almidón de maíz debido a que es utilizado como depresor en los procesos de flotación. El uso de almidón de maíz en procesos industriales con visión sustentable viene ganando cada vez más interés de utilización. Existen diversas aplicaciones de floculantes sintéticos en procesos de separación sólido líquido como ejemplo en la sedimentación de minerales. El presente trabajo tiene por objetivo realizar una evaluación del uso de polímeros sintéticos y orgánico (almidón de maíz) para la aplicación en espesamiento de minerales finos de fosfato (lamas) y recuperación de agua de proceso proveniente del rebalse del espesador. Entre los principales resultados se tiene a destacar que: i) los pesos específicos de los minerales calcítico y dolomítico fueron de: 2,67g/cm³ y 2,78g/cm³ respectivamente; ii) en el análisis químico de las muestras de lama calcítica y dolomítica se obtuvo principalmente la presencia de: P₂O₅, MgO, SiO₂ y CaO; iii) el análisis granulométrico de las muestras presentaron un tamaño inferior a 50µm; iv) la velocidad de sedimentación en la lama calcítica y dolomítica sin uso de polímero fue de 0,034cm/s y 0,054cm/s respectivamente; v) la velocidad de sedimentación en la lama calcítica y dolomítica con uso de polímero sintético seleccionado fue de 0,879cm/s y 0,589cm/s para una dosis de 30g/t y con uso del polímero orgánico fue de 0,537cm/s y 0,497cm/s para una dosis de 800g/t respectivamente; vi) los valores de turbidez del sobrenadante en la sedimentación de lamas calcítica y dolomítica con las dosis seleccionadas de floculantes fueron menores a 100NTU; vii) el dimensionamiento del área de espesamiento para lama dolomítica por el método de Oltmann señaló un diámetro requerido de 16m con uso de polímero sintético y 19m con uso de polímero orgánico, para el método de Tamalge y Fitch fue de 15m y 17m respectivamente. Según los resultados obtenidos indican que es factible la utilización de polímero orgánico en la etapa de espesamiento de la cadena productiva de concentrado fosfático.

Palabras claves: Floculación, Espesamiento, Polímero Orgánico.

ABSTRACT

Usually in iron and phosphate mining-metallurgical processes, the input known as corn starch is present because it is used as a depressant in flotation processes. The use of corn starch in industrial processes with a sustainable vision has been gaining more and more interest in its use. There are various applications of synthetic flocculants in solid-liquid separation processes, such as mineral sedimentation. The objective of this work is to carry out an evaluation of the use of synthetic and organic polymers (corn starch) for the

application in thickening of fine phosphate minerals (slats) and recovery of process water from the thickener overflow. Among the main results, it should be noted that: i) the specific weights of the calcitic and dolomitic minerals were: 2.67g/cm^3 and 2.78g/cm^3 respectively; ii) in the chemical analysis of the calcitic and dolomitic slime samples, the presence of: P_2O_5 , MgO , SiO_2 and CaO was mainly obtained; iii) the granulometric analysis of the samples showed a size of less than $50\mu\text{m}$; iv) the velocity of sedimentation in the calcitic and dolomitic slime without the use of polymer was 0.034cm/s and 0.054cm/s respectively; v) the settle velocity in the calcitic and dolomitic slime with the use of the selected synthetic polymer was 0.879cm/s and 0.589cm/s for a dose of 30g/t and with the use of the organic polymer it was 0.537cm/s and 0.497cm/s for a dose of 800g/t respectively; vi) the turbidity values of the supernatant in the calcitic and dolomitic sludge sedimentation with the selected doses of flocculants were less than 100NTU ; vii) the dimensioning of the thickening area for dolomitic slats by the Oltmann method indicated a required diameter of 16m with the use of synthetic polymer and 19m with the use of organic polymer, for the Tamalge and Fitch method it was 15m and 17m respectively. According to the results obtained, they indicate that the use of organic polymer in the thickening stage of the productive processes of phosphate concentrate is feasible.

Keywords: Flocculation, Thickening, Organic Polymer,

INTRODUCCIÓN

Entre los principales reactivos químicos utilizados en minería como aceleradores de sedimentación mineral se encuentran los polímeros sintéticos también denominados flocculantes que pueden tener diferentes tipos de cargas y pesos moleculares. Los amidos son clasificados químicamente como polisacáridos y sus derivados son utilizados en procesos de beneficiamiento mineral de diversas maneras, por ejemplo, como agente depresor en la flotación de minerales de hierro, existen diversas investigaciones de amido de trigo, arroz, papas y dextrina como depresores de hematita a través del potencial zeta y pruebas de microflotación [1]. Otros trabajos comparan diversos tipos de amidos (amido de papa, amido de arroz, etc.) para ser aplicados como depresores en el beneficiamiento de hierro [2]. También diversas aplicaciones de amidos y derivados han sido probados como aplicaciones de flocculantes para el tratamiento de aguas, debido a que es uno de los recursos orgánicos naturales bastante disponible en el mundo, poseen precios accesibles, es biodegradable, con propiedades biológicas e adsorción considerables [3]. El presente trabajo objetiva realizar la evaluación en escala de laboratorio del uso de polímero sintético y orgánico para la sedimentación de lama fosfática y dimensionar un espesador convencional mediante los métodos de Tamalge y Fitch y Oltmann.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de lamas fueron obtenidas de la batería de microciclones (deslamado) para minerales de clasificados como: calcítico y dolomítico. Una vez recolectadas fueron secadas en estufa para determinación de pesos específicos, análisis químicos, granulometría y pruebas de sedimentación discontinua fueron con pulpas al 7% de sólidos en probetas de 1000cm^3 . Se evaluaron 3 polímeros sintéticos con dosis desde 10g/t hasta 50g/t (concentración 0.1% M/V) y un polímero orgánico con dosis desde 200g/t hasta 1000g/t (concentración 1% M/V). Para el dimensionamiento del espesador fueron utilizados los polímeros que presentaron una aceptable eficiencia en la velocidad de sedimentación y baja turbidez del sobrenadante para garantizar una buena operación industrial en el caso de ser implementado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PESO ESPECÍFICO Y ANÁLISIS QUÍMICO

El peso específico fue determinado mediante picnómetro para cada muestra mineral, fueron realizadas tres mediciones, los resultados de sus promedios se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Peso específico de lama calcítica y dolomítica.

Mineral	Peso específico (g/cm ³)
Calcítico	2,67
Dolomítico	2,78

Es posible observar en los minerales calcítico y dolomítico presentan valores similares de peso específico, sin embargo, el mineral dolomítico tiene un valor de aproximadamente 5% mayor. Estos valores son importantes para la determinación de parámetros en espesamiento. El análisis químico de los principales elementos de cada muestra mineral (lamas) se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis químico de lama calcítica y dolomítica

Lama	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
Calcítica	3,69	3,69	1,84	0,97	48,79
Dolomítica	2,87	8,54	7,43	2,01	39,23

Se puede observar que ambas lamas tienen una ley considerable en P₂O₅, el mineral dolomítico posee mayores leyes de MgO, SiO₂ y Fe₂O₃. Referente al CaO la lama calcítica posee un mayor contenido, en torno de 25% superior que la lama dolomítica.

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LAMAS

Los análisis granulométricos típicos de las lamas presentes en el circuito de ultrafinos para los minerales calcítico y dolomítico se presentan en la Figura 1.

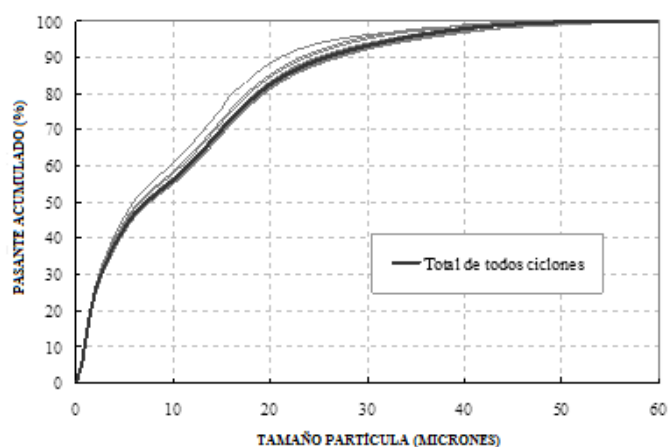


Figura 1: Análisis granulométrico de lamas.

En la Figura 1 se puede observar claramente que la granulometría de alimentación presenta un 80% pasante en 20 μ m, lo que corresponde a un material con alta presencia

de partículas finas. Que pueden ocasionar un mayor consumo de reactivos por la mayor área superficial específica.

PRUEBAS DE SEDIMENTACIÓN DISCONTINUA

En las siguientes Figuras: 2(A), 2(B), 2(C), 2(D) se presentan las curvas de sedimentación para la lama calcítica con los tres polímeros sintéticos (PS1, PS2, PS3) y el polímero orgánico (AM).

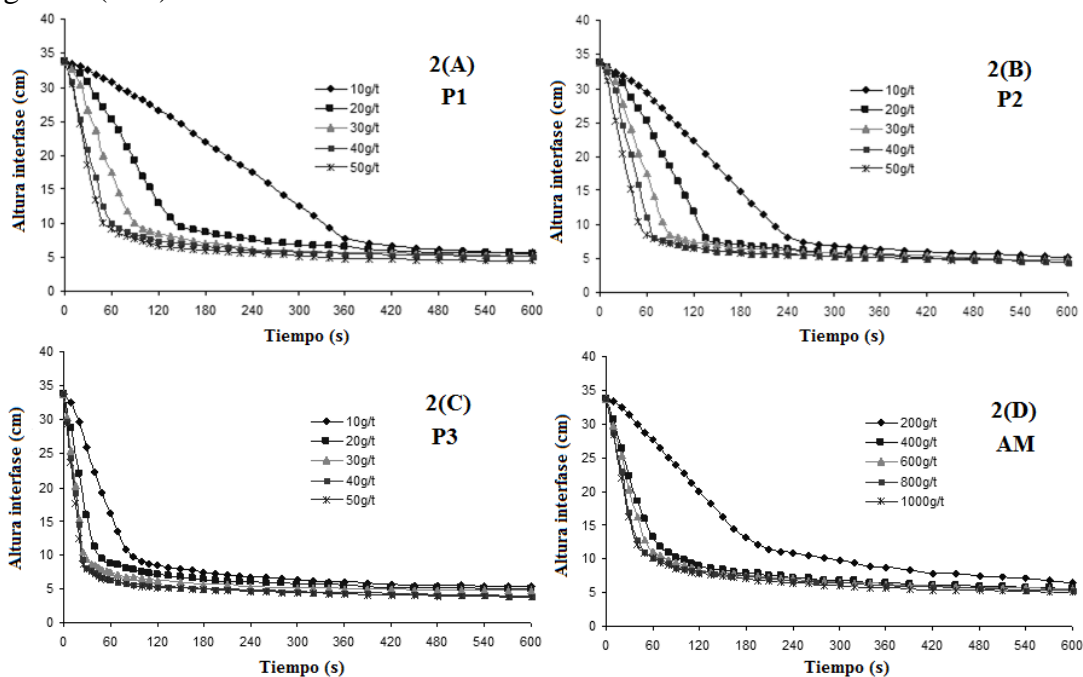


Figura 2: Curvas de sedimentación para la lama calcítica con los tres polímeros sintéticos (PS1, PS2, PS3) y el polímero orgánico (AM).

Conforme las pruebas de sedimentación discontinua presentadas se realizaron las determinaciones de velocidad de sedimentación para cada dosis de polímero utilizado que se muestran en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C) y 3(D).

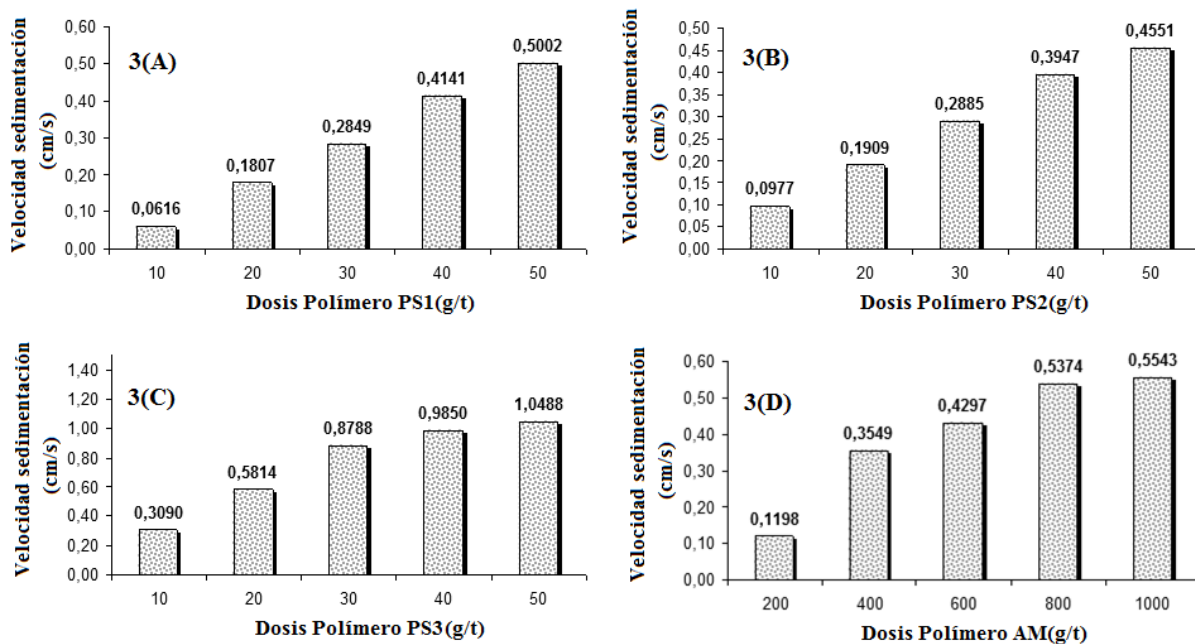


Figura 3: Velocidades de sedimentación para la lama calcítica con los tres polímeros sintéticos (PS1, PS2, PS3) y el polímero orgánico (AM).

Las siguientes Figuras: 4(A), 4(B), 4(C), 4(D) se presentan las curvas de sedimentación para la lama dolomítica con los tres polímeros sintéticos (PS1, PS2, PS3) y el polímero orgánico (AM).

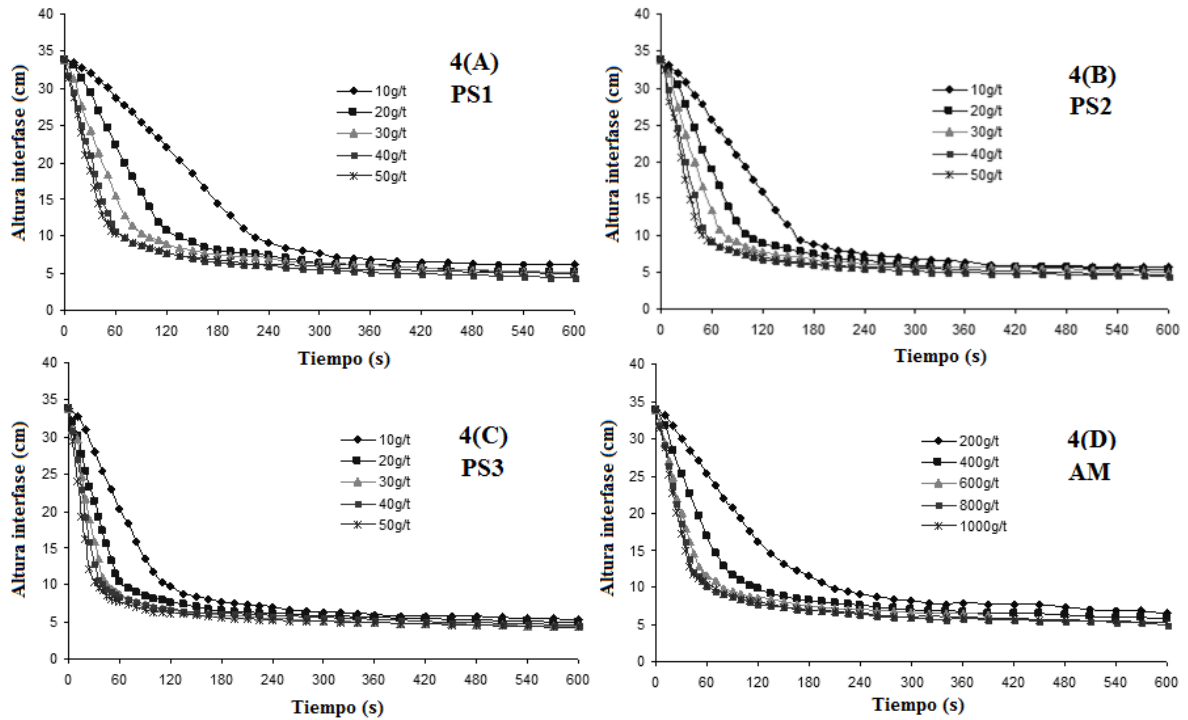


Figura 4: Curvas de sedimentación para la lama calcítica con los tres polímeros sintéticos (PS1, PS2, PS3) y el polímero orgánico (AM).

las Figuras 5(A), 5(B), 5(C) y 5(D) presentan la velocidad de sedimentación para cada dosis de polímero utilizado en lama dolomítica.

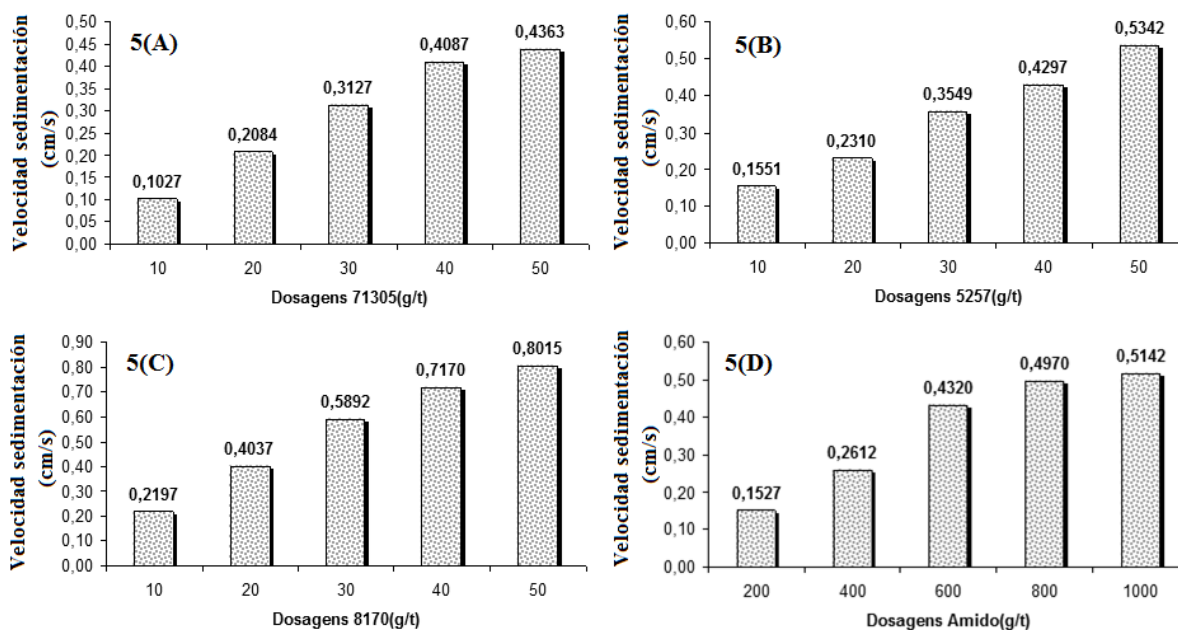


Figura 5: Velocidades de sedimentación para la lama dolomítica con los tres polímeros sintéticos (PS1, PS2, PS3) y el polímero orgánico (AM).

Conforme los resultados obtenidos en las pruebas de sedimentación discontinua para los diferentes polímeros evaluados fueron seleccionados el polímero sintético PS3 y el polímero orgánico AM en las dosis de 30g/t y 800g/t respectivamente debido a su buena velocidad de sedimentación y baja turbidez del sobrenadante (menor a 100NTU).

DIMENSIONAMIENTO DE ESPESADOR

Para el dimensionamiento del área requerida fueron considerados una tasa de alimentación de 100t/h base seca con 7% de sólidos en masa y una descarga con 35% de sólidos. Para el método de Talmage y Fitch se obtuvo un diámetro requerido de 15mts para una dosis de 30g/t de PS3 y un diámetro de 17mts para una dosis de 800g/t de AM. Para el método de Oltmann con las mismas dosis y polímeros seleccionados se requiere un diámetro de 16mts para PS3 y 19mts para uso de AM.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron elevados consumos específicos de polímeros sintético y orgánico debido a que el material utilizado presenta una granulometría muy fina (lamas). Conforme los resultados obtenidos si es posible la utilización del polímero orgánico en el proceso de espesamiento debido a que presentó buenos valores en la velocidad de sedimentación de las lamass con baja turbidez en el sobrenadante, pero antes se debe realizar un análisis de viabilidad económica de su implementación industrial. Finalmente cabe señalar que el polímero sintético posee la ventaja de ser un producto natural y al ser un insumo ya presente en la flotación de apatita puede ser beneficioso en el caso de recirculación de aguas de proceso provenientes del espesador.

REFERENCIAS

1. N.A. Abel Kalek, K.E. Yassin, K.A. Selin, K.H. Rao, A.H. Kandel. "Effect of starch type on selectivity of cationic flotation of iron ore". In: Mineral Processing

- and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C), vól. 121, n2. p. 98- 102, 2012.
2. B. Kar, H. Sahoo, S. Rath, B. Das. “Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation”. In: Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers n.49. p. 1-6, 2013
 3. F. Westphalen. “Preparación de polímeros metálicos orgánicos a partir del amido de choclo y de la fécula de papa para utilización en el tratamiento de agua”, Disertación de maestrado, Universidad Federal de Santa María, 2021.
 4. P. Somasundaran. “Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions”. In: Journal of Colloid and Interface Science, vól.31, p.557-565, 1969.
 5. F.S. Santos. “Potencial de uso do amido de inhame na indústria de mineração”. Dissertação (Mestrado do Curso de Pós Graduação em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2001.
 6. A.E.C. Peres, E.M. Coelho, A.C. Araujo. “Flotação, espessamento, deslamagem e floculação seletiva”. In: Coelho, E. M. Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia; In Memoriam Prof. Paulo Abib Andery. Recife: ITEP-CNPq, p. 205-286, 1980.
 7. D.C. Quispe, Y.C. Quispe, A.M. Reynoso, B.S. Pacheco. “Capacidad floculante de coagulantes naturales en el tratamiento de agua”. Revista tecnología química, v38, 2018.
 8. R.H. Olcay, C.A. Hernández. “Aumento de recuperación de concentrado fosfático y mejoramiento de la calidad del agua en espesador convencional”. XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, 2018.
 9. Y. Fan, X. Ma, X. Dong, Z. Feng, Y. Dong. “Characterisation of floc size, effective density and sedimentation under various flocculation mechanisms”. Water Science Technology, v82, 2020.
 10. G. Steiner, B. Geissler, I. Watsonc, M.C. Mew. “Efficiency developments in phosphate rock mining over the last three decades. Resources, Conservation and Recycling”, v105, 2015.
 11. K. Gnandi, G. Tchangbedji, K. Killi, G. Baba, A.I. Salim. “Processing of phosphate mine tailings by coagulation flocculation to reduce marine pollution in Togo: Laboratory tests. Mine Water and the Environment”, v24, 2005.
 12. Y. Peng, D. Jin, J. Li, C. Wang. “Flocculation of mineral processing wastewater with polyacrylamide”, 6th International conference on energy science and chemical engineering, 2020.
 13. S.Y. Choy, K.M.N. Prasad, T.Y. Wu. Raghunandan, M.E., Ramanan, R.N. “Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification”. Journal environment science, v26, 2014.
 14. S. Usefi, M. Asadi-Ghalhari, H. Izanloo, A. Yari, R. Mostafaloo. “The performance of starch as a natural coagulant for turbidity removal from wastewater in stone cutting industry”, Research Center for Environmental Pollutants, Arch Hyg Sc, v8, 2019.
 15. C.Y. Teh, T.Y. Wu, J.C. Juan. “Potential use of rice starch in coagulation–flocculation process of agro-industrial wastewater: treatment performance and flocs characterization”. Ecological engineering, v71, 2014.

ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD ALCALINA POTENCIAL EN ÁRIDOS DACÍTICOS MEDIANTE MÉTODO DE ENSAYO QUÍMICO

ANALYSIS OF POTENTIAL ALKALINE REACTIVITY IN DACITIC AGGREGATES BY CHEMICAL TEST METHOD

Hidalgo N.¹, Caroprese E.¹, Cano E.¹, Cañari L.¹

¹Instituto de Investigaciones Mineras, San Juan Capital, (5400), Argentina.
nhidalgo@unsj.edu.ar

RESUMEN

Dentro del campo de la construcción, es importante saber los aspectos técnicos, constructivos, económicos. Sin embargo, a veces no tomamos en cuenta los materiales a ser usados. Para obtener una buena durabilidad de las obras civiles, es necesario conocer, previo al uso, el posible comportamiento de los componentes del hormigón. El objetivo de los estudios de los áridos permite el conocimiento de sus características físicas y químicas para la dosificación del hormigón y también para garantizar su durabilidad en el tiempo. Uno de los aspectos que afectan la vida útil del hormigón es la reacción de los álcalis del cemento con el material silíceo reactivo presente en los agregados. Esta reacción origina la formación de un gel que en contacto con el agua produce una expansión importante con la consecuente fisuración, pérdida de resistencia y durabilidad de la estructura. Existen métodos con distinto grado de seguridad que permiten anticipar el comportamiento de los agregados en obra. Sin embargo, estos demandan de 1 o 2 años de estudio, plazo que a veces no puede ser aplicado en obras próximas a iniciarse. Surge la necesidad de normalizar con otros métodos. En el presente trabajo se recurrió a determinar la reactividad alcalina potencial de los áridos a partir de un ensayo químico según (Norma IRAM 1650), de muestras obtenidas de dos calicatas de una cantera proveniente de la provincia de Neuquén. Dicha técnica consiste en la reacción que se produce durante 24 horas a 80 °C entre una solución de hidróxido de sodio (1N) y los áridos de fracción granulométrica comprendidos entre -50+100#. Los resultados obtenidos fueron corroborados mediante estudios petrográficos y mineralógicos, determinándose que las muestras analizadas eran áridos, denominados inocuos, los que bajo condiciones idénticas causan en el mortero una expansión menor de 0,1% en un año. Se demuestra que la aplicación de este método químico es confiable, rápido y permite estimar cuando el porcentaje de minerales nocivos es muy bajo.

Palabras Clave: reactividad, áridos, calicatas.

ABSTRACT

Within the field of construction, it is important to know the technical, constructive, and economic aspects. However, sometimes we do not take into account the materials to be used. To obtain a good durability of civil works, it is necessary to know, prior to use, the possible behavior of the concrete components. The objective of the studies of the aggregates allows the knowledge of its physical and chemical characteristics for the dosage of the concrete and also to guarantee its durability over time. One of the aspects that emerges from the useful life of concrete is the reaction of the alkalis in the cement

with the reactive siliceous material present in the aggregates. This reaction causes the formation of a gel that, in contact with water, produces a significant expansion with the consequent cracking, loss of resistance and durability of the structure. There are methods with different degrees of security that allow anticipating the behavior of the aggregates on site. However, these demand 1 or 2 years of study, a period that sometimes cannot be applied to works that are about to start. The need to normalize with other methods arises. In the present work, it was resorted to determine the potential alkaline reactivity of the aggregates from a chemical test according to (IRAM 1650 Standard), of samples obtained from two pits of a quarry from the province of Neuquén. Said technique consists of the reaction that takes place during 24 hours at 80 °C between a solution of sodium hydroxide (1N) and the aggregates of granulometric fraction formed between -50+100#. The results obtained were corroborated by petrographic and mineralogical studies, determining that the samples analyzed were aggregates, called innocuous, which under identical conditions cause an expansion of less than 0.1% in the mortar in one year. It is shown that the application of this chemical method is reliable, fast and allows estimating when the percentage of harmful minerals is very low.

Keywords: reactivity, aggregates, test pits.

INTRODUCCIÓN

Dentro del campo de la construcción, es importante saber los aspectos técnicos, constructivos y económicos. Sin embargo, a veces no tomamos en cuenta los materiales a ser usados. Se sabe que más del 70 % del volumen del hormigón lo conforma el agregado, por lo tanto, es necesario realizar estudios previos (petrografía etc.) la construcción de una obra (ver Figura 1).

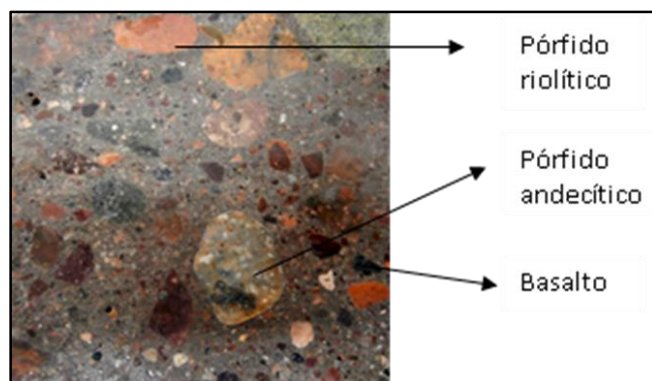


Figura 1. Microestructura de una muestra de hormigón mostrando distintos tamaños de clastos correspondientes a riolitas, andecitas y basalto.

El estudio de los áridos permite el conocimiento de sus características físicas y químicas para la dosificación del hormigón y también para garantizar su durabilidad en el tiempo. Uno de los aspectos de la durabilidad del hormigón es la reacción de los álcalis del cemento con el material silíceo reactivo presente en los agregados.

Los áridos han contribuido también a la mejora de los hormigones. El conocer la reacción superficial de tipo epitáxico que se produce entre algunos de estos y la pasta de cemento ha dado lugar a una mejora importante de la adherencia entre estos materiales.

La reactividad de los agregados frente a los álcalis contenidos en el hormigón produce una patología, conocida como reacción álcali-sílice (RAS) [1], que se debe prevenir para evitar el deterioro prematuro de las estructuras de hormigón, principalmente aquellas que

estarán en contacto con humedad de manera permanente o periódica [2]. Los deterioros que puede llevar a las estructuras de hormigón a su destrucción tienen su origen en la reacción química que ocurre entre los óxidos alcalinos y algunos tipos de minerales presentes en los agregados. Esta reacción origina la formación de un gel que en contacto con el agua produce una expansión importante con la consecuente fisuración, pérdida de resistencia y durabilidad de la estructura.

Daños ocurridos en obras por la reacción álcali-agregado pueden citarse por ejemplo en la Represa de Moxotó, Brasil, donde la reacción expansiva provocó el cambio de la geometría original de la estructura de la casa de máquinas. En la Represa de Furnas, Brasil, fueron observadas fisuras en forma de mapas en el vertedero, en cuyos ensayos realizados en probetas testigos confirmaron la reacción tipo álcali-sílice [3]. Las bases de las torres de la línea de alta tensión Salto Grande - Ezeiza, ubicadas en la provincia de Entre Ríos (Argentina), consisten en grandes bloques de hormigón armado con una resistencia a la compresión de 18 MPa. Se pusieron en servicio a partir del año 1978 y en menos de diez años (1984) mostraron un alto nivel de daño por el desarrollo de la RAS [4].

La manera más adecuada para evitar que se produzca, es mediante el estudio de la reactividad alcalina de los agregados, a utilizar en la elaboración del hormigón, con anterioridad a su empleo [5].

Si bien existe una numerosa cantidad de métodos de ensayo propuestos en la bibliografía para el estudio de la reacción álcali-sílice (RAS) [6, 7, 8, 9], no se ha desarrollado aún un método "ideal" que reúna en sí mismo las siguientes características básicas: a) Confiabilidad (el método debe predecir con certeza el comportamiento del agregado en servicio y poseer, además, una adecuada repetitividad y reproducibilidad; b) Celeridad: los resultados deben ser obtenidos en algunos pocos días (preferiblemente, en 14 días o menos); c) Universalidad: el método debe ser aplicable a todo tipo de roca, es decir, debe ser capaz de evaluar agregados susceptibles a la RAS o a la reacción álcali-carbonato (RAC).

Existen ensayos normalizados para evaluar dicha reactividad, en USA según ASTM, en Europa según Rilem, en Canadá según CSA y en Argentina según las normas IRAM los más utilizados son el método petrográfico, norma IRAM 1649 [10] (ASTM C295), el método acelerado de la barra de mortero norma IRAM 1674 [11] (ASTM C1260) y el método del prisma de hormigón norma IRAM 1700 [12] (ASTM C1293) siendo este último reconocido como más confiable, pero demanda un año de ejecución.

En el presente trabajo se recurrió a determinar la reactividad alcalina potencial de los áridos a partir de un ensayo químico según (norma IRAM 1650), de muestras obtenidas de dos calicatas de una cantera proveniente de la provincia de Neuquén. Siendo este ensayo químico un método rápido y confiable comparado con el resto.

EXPERIMENTACION

Muestras

Las muestras analizadas fueron obtenidas de 2 calicatas proveniente de la provincia de Neuquén.

Examen petrográfico

Antes de comenzar con los ensayos de reactividad se realizó un estudio petrográfico de los áridos para determinar si se observaban minerales susceptibles de reaccionar frente a compuestos alcalinos.

En esta etapa se realizó la descripción petrográfica a las muestras representativas de los áridos bajo los lineamientos de la Norma IRAM 1649.

Este estudio petrográfico y mineralógico incluyó el reconocimiento 500 clastos de cada fracción retenida. Los clastos se agruparon según diferencias en la litología (rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas) y teniendo en cuenta su grado de resistencia (alta, media y baja) a considerar con el golpe de la piqueta geológica.

Además, se complementó con el análisis de las patinas superficiales de los individuos, a posterior se procedió al lavado de los mismos a fin de facilitar su identificación (pátinas, material arcilloso, carbonato de calcio etc.). Los mismos fueron embolsados separadamente para su posterior peso y cálculo.

Las fracciones más gruesas fueron analizadas por observación directa del corte fresco de los mismos y las fracciones más finas con la ayuda de lupa binocular.

Método del Ensayo químico.

Los áridos podrían presentar reactividad potencial con los alcalinos del hormigón procedentes del cemento o de otros componentes. Para su comprobación se realizó un estudio sobre el tipo de reactividad que el árido a usar pudiera presentar.

Preparación de las muestras.

Cada muestra se redujo a un tamaño de 6 mm por medio de la trituradora a mandíbulas, el material resultante se tamizo a efectos de separar la fracción que pasa el tamiz IRAM 297 u (N° 50) y es retenida en el tamiz IRAM 149 u (N° 100).

El material retenido por el tamiz IRAM 297 u (N° 50) se pasó varias veces por la pulverizadora de discos y tamizándolo después de cada pasada. Para asegurarse que se ha eliminado todo el material más fino que el tamiz IRAM 149 u (N° 100), se lavó la muestra sobre tamiz, se secó a 102 °C durante 20 horas, se dejó enfriar y luego se pasó nuevamente por el tamiz IRAM 149 u (N° 100). En la Figura 2 se muestra el equipo Zonytest donde se tamizaron las muestras.



Figura 2. Equipo Zonytest.

Reacción con hidróxido de sodio.

Luego se pesaron tres porciones representativas de 25 gramos de cada muestra seca de la granulometría comprendida entre los tamices IRAM 297 u (N° 50) e IRAM 149 u (N° 100) y previamente preparada tal como se describió en el párrafo anterior.

Se colocaron una porción en cada uno de los tres recipientes de reacción y se añadieron 25 ml de solución 1N de hidróxido de sodio por medio de una pipeta. En un cuarto recipiente se colocaron 25 ml de NaOH para utilizarlo como ensayo en blanco. Se cerraron herméticamente (ver Figura 3).



Figura 3. Recipientes de reacción.



Figura 4. Muestras atacadas con NaOH en baño termostático.

Se colocaron en un baño termostático a una temperatura de 80 °C durante 24 horas, se sacaron y se dejaron enfriar durante aproximadamente 30 minutos (Ver Figura 4).

Método Analítico.

Se procedió a filtrar las muestras y realizar posteriores diluciones. Luego en el laboratorio químico del Instituto de Investigaciones Mineras se realizó las siguientes determinaciones:

- Determinación de la sílice disuelta (C): Se realizó la determinación de sílice disuelta por el método gravimétrico que especifica la norma siguiendo los lineamientos según apartados G-18 al G-24. De este último se calcularon los valores de C para cada muestra en milimoles por litro (mmol/L).
- Reducción en alcalinidad (R): Para finalizar se determinó la reducción de alcalinidad R según apartados G-31 y G-32 de la norma de referencia, mediante volumetría ácido-base, cuyos valores se expresan como $R = \text{milimoles/l}$ (milimoles por litro de filtrado, expresada en Na(OH)).

RESULTADOS Y DISCUSION

Examen Petrográfico.

La primera muestra estudiada presenta clastos de colores gris claro a oscuro y rojizos, cuyos tamaños oscilan entre sábulo y grava gruesa, de forma muy angulosa a sub-redondeada. Poseen alta tenacidad y cohesión (alta resistencia). Litológicamente comprende principalmente rocas ígneas volcánicas, correspondientes a dacitas/andesitas, basaltos, y en muy baja proporción pumicitas. En la figura 5a se observan los áridos que componen la muestra. En algunos clastos se observan pátinas de óxidos y superficies muy

meteorizadas En la 5b se observa la sección delgada correspondiente a una andesita en donde muestra la presencia de vidrio volcánico, que es un elemento muy reactivo.

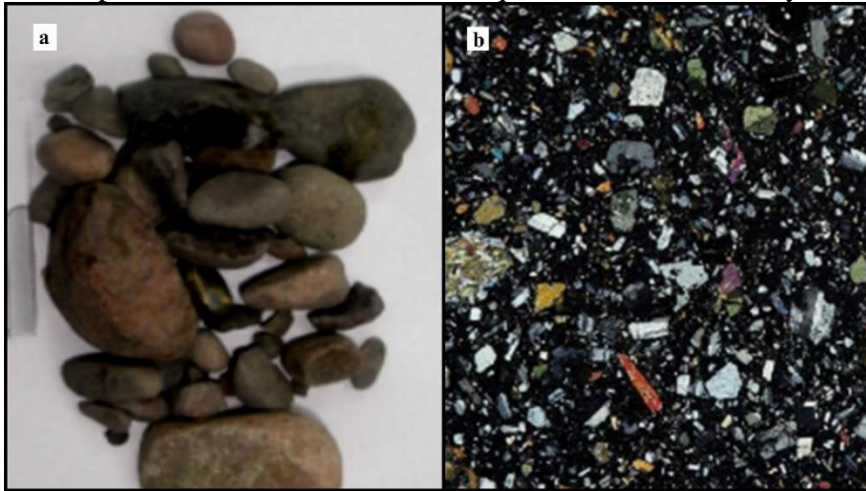


Figura 5. a) Áridos que componen la muestra de la calicata 1. b) Fotomicrografía de una andesita con textura porfídica, (fenocristales de plagioclasa, anfíbol, cuarzo y biotita con matriz formada esencialmente por vidrio donde se distinguen cristales de plagioclasa y anfíbol).

La segunda muestra estudiada presenta clastos de colores grises, cuyos tamaños oscilan entre sábulo y grava gruesa, de forma sub-angulosa a sub-redondeada. Poseen buena tenacidad y cohesión (alta resistencia). Litológicamente comprende principalmente rocas ígneas volcánicas, correspondientes a dacitas/andesitas, escasos clastos de basaltos, clastos de cuarzo y partículas de calcita e incluso algunas pumicitas. Algunos individuos poseen pequeñas diaclasas conformando juegos transversales entre sí, rellenas parcialmente con calcita. En algunos clastos se observan pátinas de óxidos y superficies muy meteorizadas. La Figura 6 muestra los áridos que componen esta muestra.



Figura 6. a) Áridos que componen la Calicata. b) Fotomicrografía de una andesita con textura porfídica, (fenocristales de plagioclasa, anfíbol, cuarzo y biotita con matriz formada esencialmente por vidrio).

Del análisis petrográfico surge que, debido a la presencia de vidrio volcánico en ambas muestras y de la presencia de discontinuidades rellenas de calcita de algunos individuos

de la calicata 2, surge la necesidad de realizar el análisis de reactividad potencial de ambas muestras.

Resultados reacción álcali-agregados

A continuación, en Tabla 1 se dan los valores de R (reducción de alcalinidad) y C (sílice disuelta) de las muestras analizadas.

Tabla 1: Valores de C (sílice disuelta) y R (reducción en alcalinidad).

Muestra 1	C (sílice disuelta) mmol/L	R (reducción en alcalinidad) mmol/L
1 (original)	42,0	86,5
2 (duplicado)	48,9	92,7
3 (triplicado)	36,2	72,8
Muestra 2	C (sílice disuelta) mmol/L	R (reducción en alcalinidad) mmol/L
1 (original)	20,6	22,7
2 (duplicado)	26,7	32,9
3 (triplicado)	20,5	16,2

Una vez determinados R y C de cada muestra, se ingresó estos valores en la curva de reactividad alcalina potencial de áridos (Figura 7).

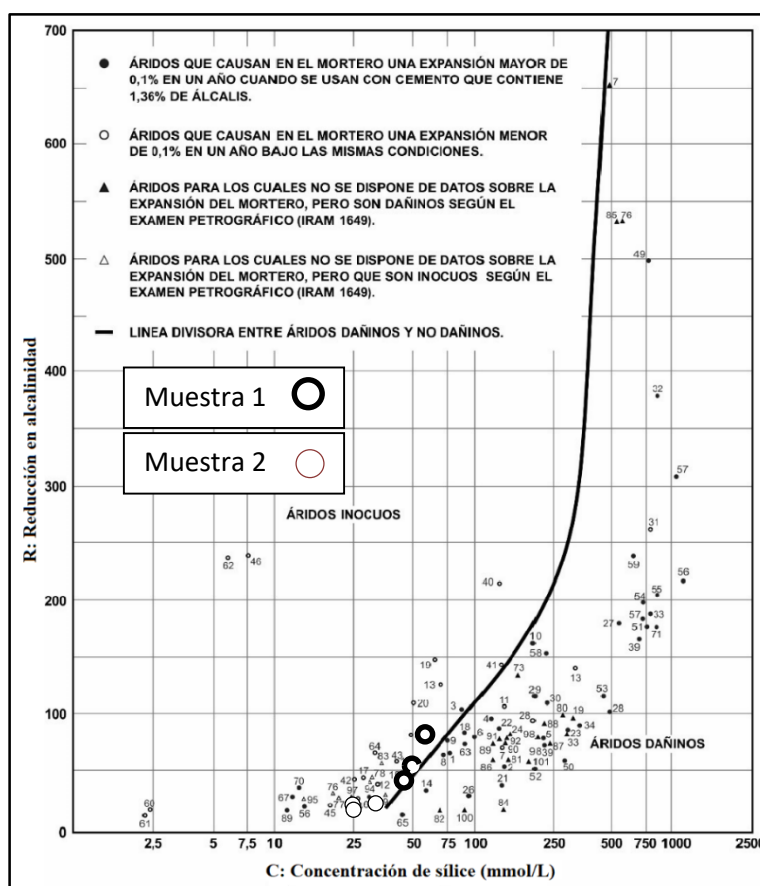


Figura 7: Curva de reactividad alcalina potencial de áridos.

Fuente: Norma IRAM 1650.

En esta gráfica (Figura 7) se representan en ordenadas los valores de reducción en alcalinidad (R) y en abscisas los de concentración de sílice (C). Se encuentra presente en esta gráfica además una línea divisoria que separa los áridos dañinos de los áridos inocuos.

Al hacer la intersección de los R y C para las muestras obtenidas nos da que:

- Muestra 1: Pertenece a la zona de ÁRIDOS INOCUOS (áridos que causan en el mortero una expansión menor de 0,1 % en un año bajo las mismas condiciones).
- Muestra 2: Pertenece a la zona de ÁRIDOS INOCUOS (áridos que causan en el mortero una expansión mayor de 0,1 % en un año cuando se usan con cemento que contiene 1.36 % álcalis). Según Norma IRAM 1650.

En la Figura 7 se evidencia la representación gráfica de ambas muestras, las mismas se encuentran en la zona de áridos inocuos (lado izquierdo de la línea que clasifica o separa en áridos inocuos o dañinos).

CONCLUSIONES

Como resultado del análisis petrográfico se obtuvo que debido al grado de alteración de algunos clastos y a la presencia de vidrio volcánico en ambas muestras y de la existencia de discontinuidades rellenas de calcita de algunos individuos de la calicata 2, surgió la necesidad de realizar el análisis de reactividad potencial de ambas muestras.

Como resultado del análisis de reactividad del material de ambas calicatas se comprueba que son áridos inocuos por el bajo contenido de cuarzo y carbonatos, demostrando que es un método confiable y rápido. Además de permitir corroborar la petrografía y estimar cuanto es el porcentaje de minerales nocivos.

REFERENCIAS

8. O. Batic, J. Sota. "Durabilidad del Hormigón Estructural. Reacciones Deletérea Internas", p. 157, 2001.
9. O. Batic, D. Falcone. "RAS Antecedentes para normalizar el método acelerado del prisma de hormigón a 60°C", In: VI Congreso Internacional sobre Patología y Recuperación de Estructuras, 280-285, CINPAR, 2010.
10. Equipo de furnas , laboratorio de concretos: Ensayos y Propiedades, 1ra Edición. San Pablo, Brasil: Editora PINI Ltda, p. 837. 1997.
11. A. Giovambattista, O. Batic y L. Traversa. "Reactivity of alkalis and sandstone cemented with opal and chalcedony". En P. E. Grattan-Bellew (Ed.), 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. 408-412. 1986.
12. O. Batic, J. Sota y D. Falcone. "Métodos acelerados para determinar el carácter reactivos de agregados graníticos frente a los álcalis, National Conference, with international participation. In Situ Behaviour of Construction. 215-218. 2004.
13. H. Farmington. "State-of-the-Art Report on Alkali-Aggregate". Reactivity, American Concrete Institute, ACIs 2011, Manual of Concrete Practice, p. 30. 2008.
14. M. Berube. B. Fournier. "Accelerated Test Method for Alkali-Aggregate Reactivity". In: Memorias, Int. Symp. on Advances in Concrete Technology. 583-627. 1992.
15. P. Hudec. J. Larbi. "Rapid Methods of Predicting Alkali Reactivity"; In: 8th Int. Conf. on AAAR in Concrete, Kyoto (Japón). Londres (Reino Unido). Nueva York (EEUU): Elsevier Applied Science, p. 313-320.

16. P. Grattan. G. Bellew. "Evaluation of Test Methods for Alkali-Aggregate Reactivity", In: Memorias, 6th Int. Conf. on Alkalies in Concrete, Danish Concrete Institute, Copenhagen, Dinamarca, p. 303-314, 1983.
17. Norma IRAM 1649, Examen petrográfico de agregados para hormigón, 2008.
18. Norma IRAM 1674, Agregados. Determinación de la reactividad alcalina potencial. Método acelerado de la barra de mortero, 1997.
19. Norma IRAM 1700, Agregados. Determinación del cambio de longitud de prismas de hormigón, debido a la reacción álcali-agregado. 1997.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LA ROCA CALIZA, MEDIANTE LA TÉCNICA DE ULTRASONIDO

EVALUATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE LIMESTONE ROCK, THROUGH THE ULTRASOUND TECHNIQUE

Negrelli M.¹, Castro M.¹, Arroqui A.¹

¹Instituto de Investigaciones Mineras, San Juan Capital, (5400), Argentina.

marielnegrelli@gmail.com

RESUMEN

Uno de los aspectos importantes, a considerar, en la aplicación de calizas para la industria calera, es el comportamiento de las mismas, en la etapa de voladura y molienda.

El objetivo de este trabajo es correlacionar la propagación de ondas sísmicas, a partir de medidas de pulsos ultrasónicos sobre especímenes de rocas calcárea y su efecto sobre las discontinuidades. Esto permite determinar la calidad de la caliza, en términos del contenido de micro-fisuras internas.

La estimación de la resistencia a compresión de un material utilizando la técnica de las velocidades ultrasónicas, está basada en la relación existente entre la velocidad del impulso longitudinal y el módulo de elasticidad dinámico, que a su vez está relacionado con su resistencia a la compresión uniaxial. Para lograr dicho propósito, se realizaron ensayos de probetas de rocas, procedentes de diferentes áreas de la provincia de San Juan. En este trabajo se presentan los resultados preliminares de investigación, a fin de planificar la operación minera de una manera integral, que propicie optimizar la energía, disminuir la producción de finos, y mejorar la calidad del producto final.

Palabras Clave: Calizas, predicción de finos, velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas.

ABSTRACT

One of the important aspects to consider in the application of limestone for the lime industry is its behavior in the blasting and grinding stage.

The objective of this work is to correlate the propagation of seismic waves, from measurements of ultrasonic pulses on calcareous rock specimens and their effect on discontinuities. In order to determine the quality of the limestone, in terms of the content of internal micro-cracks.

The estimation of the compressive strength of a material using the ultrasonic velocity technique is based on the relationship between the longitudinal impulse velocity and the dynamic modulus of elasticity, which in turn is related to its uniaxial compressive strength. To achieve this purpose, rock test cylinder from different areas of the San Juan province were tested.

This paper presents the preliminary research results, in order to plan the mining operation in an integral way, which favors optimizing energy, reducing the production of fines, and improving the quality of the final product.

Keywords: Limestones, fine material prediction, speed of propagation of ultrasonic waves.

INTRODUCCIÓN

En la provincia de San Juan, una de las principales actividades económicas es la actividad calera, dedicada a la extracción e industrialización de la piedra caliza para la elaboración de cales.

En términos de calidad, las empresas caleras centran el estudio de la materia prima (calizas) fundamentalmente en lo referido al análisis químico. A pesar de contar con calizas de alta pureza, se han observado diferentes problemáticas en los procesos que van más allá de los aspectos químicos, y que pudiesen estar relacionados a las propiedades intrínsecas de las calizas como la mineralogía, el empaquetamiento cristalino, discontinuidades, y la porosidad.

Uno de los inconvenientes se advierte en el proceso de voladura y molienda, en donde la materia prima, presenta un comportamiento diferencial, siendo algunas más frágiles que otras, con incidencia en la generación de finos.

Tanto los aspectos petrográficos, aspectos físicos como la porosidad, microfisuras y aspectos químicos son las que en definitiva influyen en los procesos de elaboración de la cal y la calidad de esta. Las características señaladas son las que corresponden o distinguen a los distintos tipos de calizas (litofacies), resultado de las condiciones del ambiente genético.

Dentro de la petrografía de la roca, el termino textural podemos definirlo como el conjunto de relaciones espaciales intergranulares y de características morfológicas (tamaño del cristal) de los componentes minerales de la roca. En este trabajo se contempla la abundancia relativa de micrita y esparita.

La micrita es el cristal de carbonato de calcio cuyo tamaño es inferior a los $5\mu\text{m}$; mientras que la esparita consiste en cristales de calcita de tamaño superior a las $5\mu\text{m}$. Normalmente, cuando el tamaño del cristal está entre 5 y $10\mu\text{m}$ se denomina microesparita.

El termino discontinuidad se emplea aquí de un modo genérico para hacer referencia a todas aquellas estructuras con geometría más o menos planar, que rompen la continuidad de una roca tales como lo son las “fisuras”.

El pasaje de ondas de ultrasonido a través de la roca, presenta las siguientes características:

El contenido de discontinuidades, determina tanto la velocidad de propagación de las ondas por la roca, así como la dispersión de la misma, condicionando la mayor o menor energía con la que se reciba finalmente la señal [1].

El incremento de la porosidad en las rocas calcáreas implica descensos tanto en la velocidad de las ondas p (V_p) como en las Vs. Dicho descenso es aproximadamente el doble de rápido en V_p que en Vs [2].

Las superficies de discontinuidad generan una importante dispersión de la energía de la onda (atenuación espacial), así como un retraso en su velocidad de propagación. Ambos factores dan lugar a que cuantos más defectos contenga la roca en su interior, mayor dificultad encuentra la onda durante la propagación [3].

Por lo expuesto, el objetivo de este trabajo es obtener un patrón que permita entender la relación existente entre la velocidad de pulsos ultrasónicos y las características de la roca caliza analizada, teniendo en cuenta aspectos como la textura mineral y fisuramiento. Estas variables se consideran condicionarían la velocidad de la onda dentro de la roca. La técnica resulta de interés para la predicción de material fino, en los procesos de voladura y molienda.

EXPERIMENTACION

Se caracterizaron dinámicamente utilizando el método de ultrasonido, a las calizas de la Formación La Silla, considerando aquellas con contenidos químicos superiores al 90% en CO_3Ca .

Para ello, se contó con un equipo de ultrasonido Pundit Lab., de la serie PL02-001-0097, Software Versión '2.0.5', Hardware Revisión 'B0' - Signature '09000000'.

La toma de muestras fue realizada en la precordillera sanjuanina, en los siguientes sectores: - Sector norte, en el cerro "La Silla" ubicado en el Departamento Jáchal; las que se las identificaron como LS3 y LS6.

- Sector central, en la quebrada del Río Blanco, "Sierra Chica de Zonda", Dto. Pocito, la que fue denominada PLA 1.

- Sector sur, en el cerro "Pedernal" del Departamento Sarmiento. L1, L2, L3, L5, L6 y L7.

De los bloques recolectados en el campo, se prepararon probetas cubicas, de alrededor de 72 mm por lado, y cilíndricas con una relación altura - diámetro de 2,5 a 3. Se estudió total de 9 probetas.

El estudio fue realizado en dos etapas:

Etapa A

Estudios mineralógicos/petrográficos para determinar características composicionales y texturales.

En esta primera instancia, se procedió a la observación en cada una de las probetas, con el apoyo de la lupa binocular (marca Leica S6DStereo Microscope); con un análisis esencialmente descriptivo y cualitativo, permitiendo evaluar características generales, como la identificación y disposición de las discontinuidades (Ver Figura 1).

Posteriormente se analizaron las calizas mediante observaciones al microscopio óptico, considerando tamaños y porcentajes en contenidos de los cristales (micrita, microesparita y esparita) (Ver figura 2). Dichas observaciones fueron realizadas mediante el empleo del microscopio óptico de polarización, marca Leica modelo DM 2700 P.

A la manera de ejemplo, la figura 1 y 2 muestran las características generales de las rocas calizas bajo estudio.



Figura 1. Fisuras rellenas por calcita

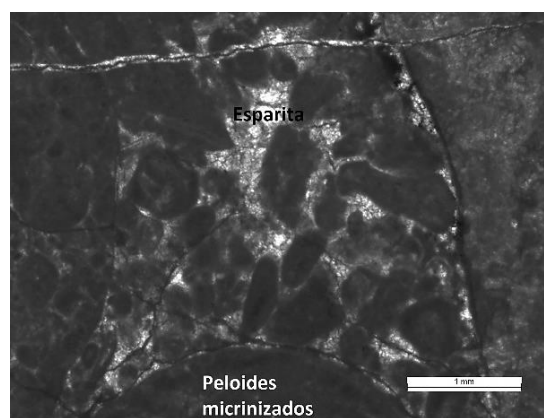


Figura 2. Contenidos de micrita y esparita

Etapa B

En segundo lugar, se realizó la medición de velocidad de propagación de onda, en cada una de las probetas. El equipo de Ultrasonido consta de una unidad generadora de pulsos,

capaz de emitir señales de ondas P y S, con frecuencias entre 54 MHz hasta 250 MHz, lo que lo hace adecuado para la realización de medidas en rocas (Ver Figura 3).



Figura 3. Equipo Ultrasonido

La técnica empleada es por transmisión directa, es decir, se requiere de dos transductores, uno emisor y otro receptor, y se alinean correctamente a cada lado de la probeta para su perfecta transmisión. De esta manera se analizó la onda en forma discreta por medio de un programa realizado en el MATLAB, por el cual se estudió una característica muy importante como es la atenuación espacial de la onda.

Las ondas ultrasónicas como cualquier pulso mecánico, se propaga con mayor velocidad por sólidos que por fluidos. Además, las superficies de las discontinuidades (fisuras) generan una importante dispersión de la energía de la onda, como así también un retraso en la velocidad de propagación. Ambos factores dan lugar a que cuantos más desperfectos contenga la roca en su interior, menor será la velocidad de propagación. Estas consideraciones se orientan a determinar cuál de las variedades de calizas presentan mayores discontinuidades, y por lo tanto mayores condiciones de base para el comportamiento frágil.

A fin de la correlación de los estudios realizados mediante ultrasonidos, se realizaron a sí mismo, ensayos de compresión simple. Los resultados de estos ensayos aportan información complementaria y de gran valor interpretativo en términos de la fragilidad de la roca. Ambas técnicas resultan oportunas y cercanas, para la correlación con el comportamiento de la roca en el proceso de voladura y molienda.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se describieron cada una de las probetas correspondientes a las áreas de los sectores norte, central y sur de la provincia.

Las del sector norte (LS) corresponden a calizas macizas claras con bajo porcentaje en discontinuidades; se observaron fisuras rellenas de calcita y estilolito (contactos irregulares con contenidos de óxidos y/o arcillas).

La del sector central (PLA 1), caliza compacta y oscura, no se le observaron discontinuidades, solo presenta un bajo contenido de venillas rellenas de calcita y estilolito.

Las correspondientes al sector sur (L), calizas claras, se les observó la presencia de discontinuidades delgadas y en parte rellenas por calcita y óxidos.

En la Tabla 1, se adjuntan los resultados obtenidos mediante las técnicas de estudio contempladas.

Tabla 1. Valores del ensayo de Ultrasonido – Tamaño de cristales – Resistencia a la compresión simple

Nombre de la muestra	Velocidad P (m/s)	Velocidad S (m/s)	Módulo de Elasticidad Dinámico (Kg/cm ²) Ed	Coefficiente de Poisson ν	Atenuación Espacial α_e	Tamaño de cristal M: micrita ME: microesparita E: esparita	Comp. Simple [kg/cm ²]
LS-03 (S. La Silla)	7605	3397	849817.9	0.38	13.8129	Predominio de M	575,9
LS-06 (S. La Silla)	6794	3217	757710.3	0.36	13.0836	Predominio de M	433,9
PLA-1 (C. Pocito)	6500	3037	637532,7	0,35	10.9521	Predominio de ME y E	356,7
L1 (C. San Juan)	7091	3355	843429,6	0,36	10.8120	Predominio de M	443,3
L2 (C. San Juan)	7189	3670	968823,6	0,32	13.4374	Predominio de M	471,1
L3 (C. San Juan)	7027	3109	733588.1	0.38	13.7928	Predominio de ME y E	270,8
L5 (C. San Juan)	6855	3093	722835,2	0,37	13.6486	Predominio de ME y E	365,5
L6 (C. San Juan)	7414	3614	970287,5	0,34	12.5444	Predominio de ME y E	332,1
L7 (C. San Juan)	6882	3363	833358,7	0,34	13.0481	Predominio de M	421,3

A modo de referencia en el cuadro adjunto se presentan todas las variables determinadas mediante el equipo de ultrasonido, al igual que los valores obtenidos de los ensayos de compresión simple.

En nuestro caso hemos correlacionado la velocidad secundaria, con el ensayo de compresión simple y los aspectos texturales, haciendo una diferenciación general entre texturas finas (predominantemente micriticas) y gruesas (predominantemente microesparita y esparita).

La consideración de la velocidad secundaria se hace en este estudio ya que es la que se condiciona con el grado de discontinuidades de la roca. Es la onda que vibra en forma perpendicular al sentido de propagación de la onda primaria.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las variables utilizadas para la interpretación de resultados.

Tabla 2. Tabla resumen

Textura	Compresión Simple [kg/cm²]	Ultrasonido Velocidad S (m/s)	Tendencia del comportamiento
Predominio de ME y E	356,7	3037	Más frágil
	270,8	3109	
	365,5	3093	
	332,1	3614	
Predominio de M	575,9	3397	Menos frágil
	433,9	3217	
	443,3	3355	
	471,1	3670	
	421,3	3363	

CONCLUSIONES

La correlación de los resultados, permite identificar a aquellas calizas con texturas finas (con predominio de micrita), muestran mayores velocidades de la onda de ultrasonido, y requieren mayores cargas para su fracturamiento; mientras que las de textura más gruesa (con predominio de microesparita y esparita), poseen un comportamiento inverso. Por lo antedicho, las texturas más finas poseen un comportamiento menos frágil respecto de las más gruesas. Esto se deduce a partir de que las muestras más finas han necesitado una mayor carga en el ensayo de compresión simple hasta lograr su fracturamiento; y por otro lado se advierten velocidades secundarias mayores, lo que estaría indicando una menor proporción de discontinuidades en el interior de la roca.

El ensayo de ultrasonidos posee la ventaja que proporciona rapidez de la respuesta, debido a que la operación es electrónica, suministra indicaciones prácticamente instantáneas de la presencia de fisuras internas. Pero como toda técnica, posee una serie de limitaciones de uso o desventajas como la localización mejor de aquellas discontinuidades que son perpendiculares al haz de sonido.

Se recomienda la realización sobre un número estadísticamente representativo de muestras de calizas, para este tipo de ensayo, que permitan poder caracterizar la presencia de discontinuidades internas y el empaquetamiento cristalino y evaluar su comportamiento en la etapa de voladura y molienda.

REFERENCIAS

1. J. Martínez y Martínez, D. Benavente, M. García del Cura “La propagación de ultrasonidos en el estudio de materiales petreos: aplicación al estudio de las propiedades texto-estructurales de las rocas y de su grado de alteración. En ingeniería del terreno”, p. 171-194, 2006.
2. S. Assefa, C. McCann, J. Sothcott. “Velocities of compressional and shear waves in limestones”, *Geophysical Prospecting*, 51: 1-13, 2003.
3. J. Martínez y Martínez, “Influencia de la alteración sobre las propiedades mecánicas de las calizas, dolomías y mármoles. Evaluación mediante estimadores no destructivos (ultrasonidos)”. Tesis doctoral. 2008.

MODELADO, SIMULACIÓN Y CONTROL DE PROCESOS

XVI Jornadas Argentinas de
Tratamiento de Minerales
2023

SIMULACION MEDIANTE ASPEN PLUS PARA LA PRODUCCION DE COBRE A PARTIR DE MALAQUITA

SIMULATION USING ASPEN PLUS FOR THE PRODUCTION OF COPPER FROM MALACHITE

Riveros Zapata, A.¹, Repetti, C.³, Ale Ruiz, L.²

¹INBEMI, CIUNSa, Facultad de Ingeniería, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

²CIUNSa, Facultad de Ingeniería, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

³Facultad de Ingeniería, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

Contacto ariveros@ing.unsa.edu.ar.

RESUMEN

El cobre se presenta en la naturaleza en forma nativa o predominantemente como sulfuros, óxidos y carbonatos. El principal mineral a partir del cual se obtiene cobre en el mundo es la calcopirita. En la región del NOA existen depósitos de carbonatos, como Malaquita y Azurita, los cuales representan una potencial fuente de cobre.

La obtención de cobre a partir de malaquita por la vía hidrometalúrgica involucra etapas de reducción de tamaño y clasificación preparatorias para la etapa de lixiviación, donde se emplea como agente de lixiviación al H₂SO₄. La lixiviación se lleva a cabo habitualmente en pilas, posteriormente el resultado de la disolución (PLS) es purificado y concentrado por extracción por solventes (SX). El PLS concentrado y purificado es procesado posteriormente en celdas electrolíticas (electrodeposición) para obtener el cátodo de cobre.

El simulador Aspen Plus (v 12.1) presenta la posibilidad de simular procesos con especies sólidas, con numerosas operaciones y procesos unitarios. El presente trabajo muestra una simulación que procesa el mineral desde la trituración primaria hasta la producción de cobre metálico. Se elige como Property Method a ELECNRTL. Todas las sustancias involucradas fueron tomadas de la base de datos de sustancias del Aspen Plus.

La simulación involucra dos etapas de trituración (primaria y secundaria), empleando en cada caso un CRUSHER, el primero especificando la granulometría de cabeza y definiendo la relación de reducción, calculando el simulador la potencia necesaria, para esto último se selecciona en el simulador como ley de consumo energético a la ley de Bond, así como el valor de índice de trabajo del mineral. Previo al triturador primario se simula la remoción de finos con una zaranda (SCREEN), el grueso de esta última alimenta al triturador. La descarga del triturador se mezcla (MIXER) con la corriente de finos y la suma alimenta a un triturador secundario, donde se especifica la granulometría de descarga, la que alimenta a un reactor RSTOIC, simulando la lixiviación en una pila. En el reactor se carga la estequiometría para la disolución de la malaquita con una solución acuosa de ácido sulfúrico, la descarga del reactor es bombeada a un filtro DECANTER. Para simular la etapa de concentración (SX), se emplea un FLASH2. Por último, la electro-obtención se simula mediante un RSTOIC, un FLASH2 y un filtro (CFUGE).

La simulación permite variando el flujo masico de la corriente de alimentación de mena, determinar la producción de cobre metálico, para conversiones establecidas, tanto en la etapa de lixiviación, como la de obtención del cobre. Para distintas granulometrías de cabeza y de triturado se pueden conocer los consumos energéticos del proceso.

Palabras Clave: procesamiento de minerales, hidrometalurgia, ambiente, reciclado.

ABSTRACT

Copper occurs in nature either natively or predominantly as sulfides, oxides, and carbonates. The main mineral from which copper is obtained in the world is chalcopyrite. In the NOA region there are carbonate deposits, such as Malachite and Azurite, which represent a potential source of copper.

Obtaining copper from malachite by the hydrometallurgical route involves size reduction and size classification stages, both preparatory to the leaching stage, where H_2SO_4 is used as a leaching agent. Leaching is usually carried out in heaps, then the result of the dissolution (PLS) is purified and concentrated by solvent extraction (SX). The concentrated and purified PLS is subsequently processed in electrolytic cells (electrowinning) to obtain the copper cathode.

The Aspen Plus simulator (v 12.1) presents the possibility of simulating processes with solid species, with numerous operations and unitary processes. The present work shows a simulation, from the crushing stage of the ore to the production of metallic copper. ELECNRTL is chosen as Property Method. All substances involved were taken from the Aspen Plus substance database.

The simulation involves two crushing stages (primary and secondary), using in each case a CRUSHER; In the first, the head granulometry is specified and the reduction ratio is defined, the simulator calculating the necessary power, selecting Bond's law as the law of energy consumption, specifying the value of the mineral work index. Before the primary crusher, the removal of fines is simulated with a screen (SCREEN) and the coarse ore stream is fed to the crusher. The discharge from the crusher is mixed (MIXER) with the stream of fines and the sum feeds a secondary crusher. In this last unit, the discharge granulometry is specified, a stream that feeds an RSTOIC reactor, simulating leaching in a heap. In the reactor the stoichiometry for dissolving the malachite is charged with an aqueous sulfuric acid solution, the discharge from the reactor is pumped into a DECANTER filter. To simulate the concentration stage (SX), a FLASH2 is used. Lastly, electrowinning is simulated using a RSTOIC, a FLASH2 and a filter (CFUGE).

The simulation allows, by varying the mass flow of the ore feed stream, to determine the production of metallic copper, for established conversions, both in the leaching stage and in the copper obtaining stage. For different granulometries of head and grinding, the energy consumption of the process can be known.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

INTRODUCCIÓN

La simulación de procesos industriales se define como el uso de modelos informáticos para probar virtualmente los métodos y procedimientos de fabricación, incluidos procesos como la producción, el montaje, el inventario y el transporte.

Una simulación imita el funcionamiento de los procesos o sistemas del mundo real con el uso de modelos. El modelo representa los comportamientos y las características clave del proceso o sistema seleccionado, mientras que la simulación representa cómo evoluciona el modelo en diferentes condiciones a lo largo del tiempo. Los ingenieros pueden utilizar la simulación para evaluar el rendimiento de un sistema existente o predecir el rendimiento de un sistema previsto, comparando soluciones y diseños alternativos [Scenna, 2015].

Simular es experimentar con un modelo de un sistema dado para obtener una determinada información sobre su comportamiento. La mayoría de los Simuladores Comerciales son

del tipo estacionario. Esto es, que son capaces de determinar el estado estacionario (las variables no evolucionan) de una planta dada. Esta información es de suma utilidad para la determinación de las condiciones óptimas de operación o para el análisis de distintos procesos y arreglos de equipos alternativos para producir un dado producto [Tarifa, 1998]. El uso de los simuladores comerciales para procesos industriales ha cobrado vital importancia a la hora de realizar un análisis de sensibilidad en dichos procesos productivos. La rápida respuesta de un simulador en comparación con la respuesta de ensayos en un laboratorio metalúrgico o directamente en planta industrial significa un ahorro económico, no solo por la inmediatez de resultados, sino también porque no demanda insumos y materias primas.

Respecto de la producción de cobre metálico, la misma se realiza a partir de diversos minerales, ya sea óxidos (cuprita, tenorita), carbonatos (malaquita o azurita), sulfuros (calcopirita, calcosina). Hay fundamentalmente dos vías de procesamiento, la vía húmeda, o hidrometalúrgica y la vía seca o pirometalúrgica.

Actualmente el cobre primario se obtiene a partir de menas sulfuradas de baja ley, las cuales se tratan por vía pirometalúrgica, donde el mineral molido es concentrado por flotación por espuma, luego una tostación oxidante parcial, fusión de mata y finalmente conversión de mata, obteniendo el denominado cobre blíster. El blíster es sometido a refinación electrolítica para la obtención de cobre en calidad eléctrica.

El cobre primario de muy baja ley o menas mixtas (oxidadas y sulfuradas) se obtiene por la vía hidrometalúrgica, donde se realiza la lixiviación del mineral en pilas, para ello el mineral previamente triturado y clasificado es acumulado conformando una pila, donde por la parte superior se riega con el agente lixivante - H_2SO_4 por ejemplo- disolviendo selectivamente al mineral de cobre y dejando un residuo insoluble (ganga). La corriente resultante de la reacción de lixiviación es una solución de sulfato de cobre, denominada habitualmente PLS, la que es posteriormente purificada y concentrada mediante extracción por solvente (SX), El sulfato de cobre concentrado alimenta a una celda electrolítica, donde se obtiene el cobre metálico y una solución de ácido sulfúrico que retorna a SX. El cobre obtenido, denominado cátodo de cobre de electro-obtención, posee aún impurezas que deben ser removidas por un proceso electrolítico.

ESTRATEGIA DE SIMULACIÓN

Todas las sustancias intervinientes, tanto mineral (malaquita, $Cu_2CO_3(OH)_2$), ganga (SiO_2), así como agente lixivante (H_2SO_4) y productos (O_2 , Cu), fueron seleccionadas de la base de datos de Aspen Plus (fig. 1)

Component ID	Type	Component name	Alias	CAS number
H2O	Conventional	WATER	H2O	7732-18-5
MALAQUIT	Solid	CUCO3*CU(OH)2	CU2CO5H2	
SiO2	Solid	SILICON-DIOXIDE	SiO2	14808-60-7
H2SO4	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4	7664-93-9
CU++	Conventional	CU++	CU+2	
SO4--	Conventional	SO4--	SO4-2	
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2	124-38-9
CUSO45W	Conventional	COPPER-SULFATE-PENTAHYD...	CUSO4*5H2O	
CU	Solid	COPPER	CU	7440-50-8
O2	Conventional	OXYGEN	O2	7782-44-7
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+	
OH-	Conventional	OH-	OH-	
*				

Figura 1. Selección de las sustancias y especificación del tipo de sustancia.

El PROPERTY METHOD seleccionado fue ELECNRTL, y como métodos para los bloques a SOLIDS, NRTL-RK. Además, se define el tipo de corriente para la simulación a MICIPSD, esto es, la combinación de CONVENTIONAL y SOLID con distribución de tamaño de partícula (PSD).

La figura 2 muestra el diagrama de flujo del proceso simulado, donde se observan dos etapas de reducción de tamaño, dos zarandas de clasificación por tamaños, dos reactores y dos filtros.

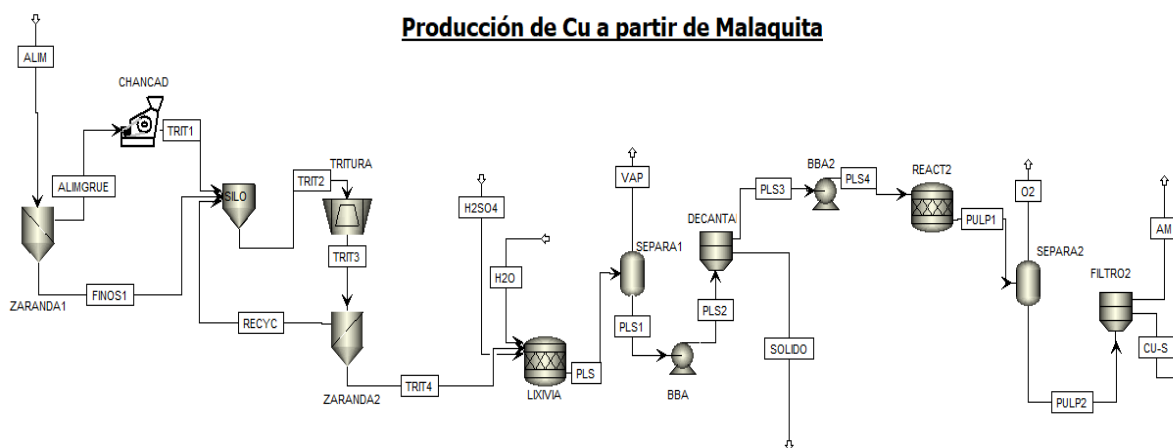


Figura 2. Simulación en Aspen Plus, para la producción de cobre metálico

La corriente de alimentación es especificada en la pestaña de CISOLID (fig. 3), como fracción másica entre el mineral y la ganga, para ello se asume una ley de cobre del 0,5%.

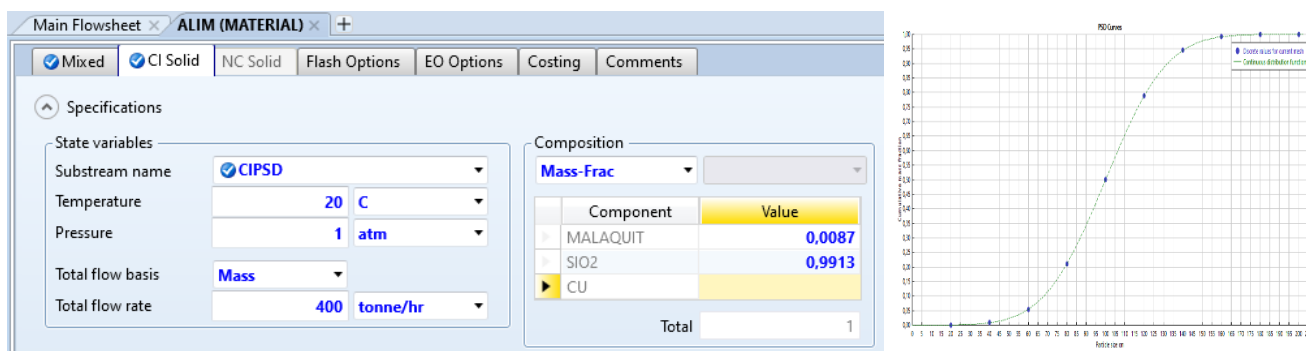


Figura 3. Especificación de la alimentación (ALIM) de mineral y curva granulométrica.

La curva granulométrica correspondiente a la alimentación se presenta en la figura 4, donde se observa que el $D_{p80} = 120 \mu\text{m}$.

En el triturador primario se especifica la granulometría de descarga, resultado de aplicar una relación de reducción de 5 veces. A su vez se especifica la ley de Bond, que para el SiO_2 (cuarzo) corresponde a 13,57 kWh/tc (Wills, 1994), y para un mineral de cobre la bibliografía reporta un índice de trabajo de 14,44 kWh/tc, por lo que toma el mayor valor para la carga de información al simulador (fig. 4).

Para la trituración secundaria, se establece un PSD de descarga correspondiente a $D_{p50}=0,05\text{m}$, y la ZARANDA2 con una malla de clasificación de 2 pulgadas. La etapa de lixiviación fue simulada empleando un reactor RSTOIC, donde se especifica la estequiometría de la reacción de la malaquita con el ácido sulfúrico, tal como se muestra en la figura 5.

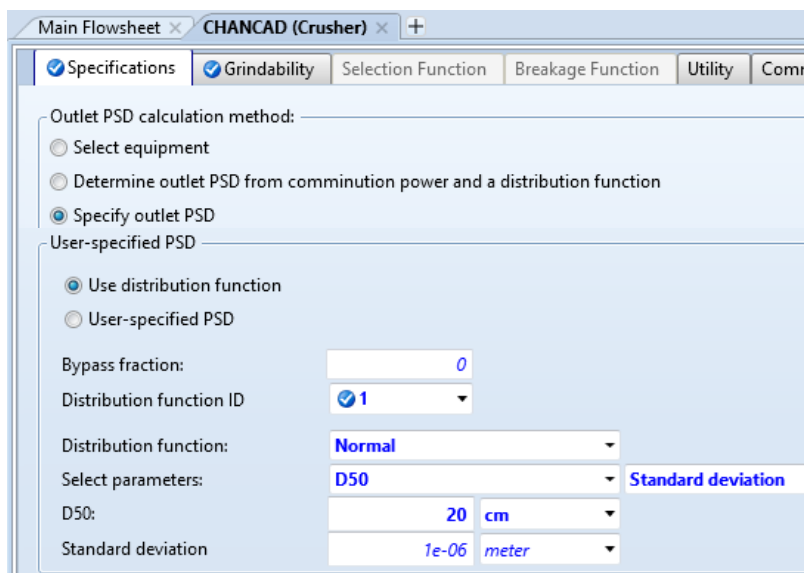


Figura 4. Especificación de PSD para descarga de la trituración primaria. $D_{p50}=0,2 \text{ m}$.

La salida del reactor de lixiviación alimenta un separador bifásico para eliminar el CO_2 generado y mediante una bomba se alimenta un decantador, donde se separan los insolubles del PLS. Se establece para el reactor un 95% de conversión, por lo que parte de la malaquita que no ha reaccionado se separa junto con la ganga en el decantador. Se especifica una humedad del 15% para el sólido filtrado, lo que representa una pérdida de sulfato de cobre por impregnación de PLS en la torta sólida.

Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
0,95	MALAQUIT	MALAQUIT(CIPSD) + 2 H2SO4 + 7 H2O --> 2 CU5O45W(MIXED) + CO2(MIXED)

Figura 5. Estequiometria para la reacción de lixiviación, con una conversión del 95%.

El PLS libre de insolubles alimenta un reactor RSTOIC, donde se producen la reacción de precipitación del cobre, tal como se muestra e la figura 6:

Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
CU5O45W	CU5O45W --> SO4--(MIXED) + CU++(MIXED) + 5 H2O(MIXED)
CU++	CU++ --> CU(CIPSD)
H2O	3 H2O --> 2 H3O+(MIXED) + 0,5 O2(MIXED)

Figura 6. Estequiometria para la reacción de precipitación de cobre y desgasificación del oxígeno.

Luego del reactor, se alimenta otro separador FLASH para eliminar el oxígeno generado, y mediante un filtro se separa el cobre producido. Obsérvese que, mediante un reactor estequiométrico, un separador flash y un filtro se simula a una celda de electrodeposición.

RESULTADOS

En la figura 7 se presenta la simulación con los resultados de flujos masicos de la corriente, además del flujo masico del sólido.

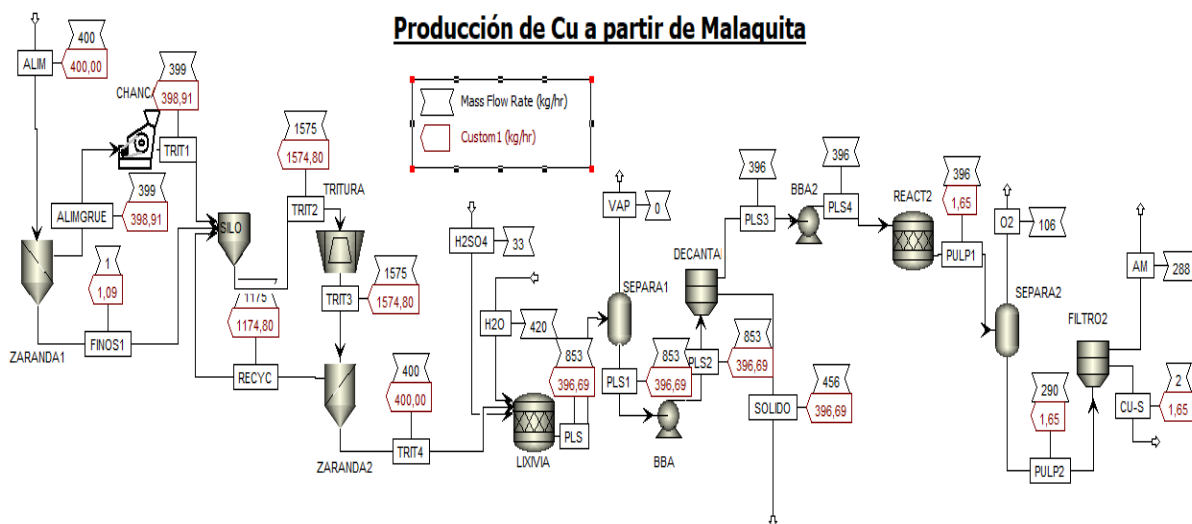


Figura 7. Resultado de la simulación de producción de cobre

En la tabla 1 se presentan los resultados del balance de materia y energía de la simulación.

Tabla 1. Resultado de la simulación.

CIPSD Substream		ALIM	SOLIDO	CU-S
Mass Flows	kg/hr	400,00	396,69	1,652
H2O	kg/hr	0,00	0,00	0,00
MALAQUIT	kg/hr	3,48	0,17	0,00
SiO ₂	kg/hr	396,52	396,52	0,00
CU	kg/hr	0,00	0,00	1,65

En la figura 8 se presentan los resultados reportados por Aspen Plus, correspondiente a las etapas de conminución

CHANCAD (Crusher) - Results		TRITURA (Crusher) - Results	
Calculated power	73,2442 Watt	Calculated power	55,2096 Watt
Particle diameter which is larger than 80% of inlet mass	1,21576 meter	Particle diameter which is larger than 80% of inlet mass	0,183312 meter
Particle diameter which is larger than 80% of outlet mass	0,32 meter	Particle diameter which is larger than 80% of outlet mass	0,16 meter
Particle diameter which is larger than 50% of inlet mass	1,00093 meter	Particle diameter which is larger than 50% of inlet mass	0,11457 meter
Particle diameter which is larger than 50% of outlet mass	0,2 meter	Particle diameter which is larger than 50% of outlet mass	0,1 meter
Size reduction ratio of D80	3,79924	Size reduction ratio of D80	1,1457
Size reduction ratio of D50	5,00466	Size reduction ratio of D50	1,1457
Sauter mean diameter of inlet particles	0,928025 meter	Sauter mean diameter of inlet particles	0,109263 meter
Sauter mean diameter of outlet particles	0,15 meter	Sauter mean diameter of outlet particles	0,1 meter

CONCLUSIONES

Mediante la simulación es posible conocer la producción de cobre depositado, para distintos flujos masicos de mena alimentada, así como estimar el requerimiento de potencia para los trituradores y bombas. Por lo que se observa una de las principales funciones de la simulación, que es la de poder realizar cambios en el proceso y evaluar la respuesta, sin necesidad de aplicar cambios en la operación de la planta.

REFERENCIAS

1. N. J. Scenna, P. A. Aguirre, S. J. Benz, O. J. Chiotti, H. J Espinosa, M. B. Ferrero, J. Vega. "Modelado, simulación y optimización de procesos químicos". 2015.
2. E. Tarifa. "Simulación de sistemas químicos". Universidad Tecnológica Nacional, Argentina. vol. 9. 1998.
3. M. Saidi; H. Kadkhodayan. "Experimental and simulation study of copper recovery process from copper oxide ore using aspen plus software: Optimization and sensitivity analysis of effective parameters". Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 8, no 3, p. 103772. 2020
4. B. A. Wills, "Tecnología de Procesamiento de Minerales". Editorial Limusa, Mexico. 1994.

**EVALUACIÓN DE LA RSE EN MINERAS DE LITIO EN EL NOA.
APLICACIÓN DE LA LÓGICA DIFUSA COMPENSATORIA
EVALUATION OF CSR IN LITHIUM MINING COMPANIES IN
THE NOA. APPLICATION OF COMPENSATORY FUZZY LOGIC**

Thames Cantolla, M.^{1/2}, Valdez S. K.^{1/2/3}, Orce Schwarz, A.^{1/2/3}

¹Facultad de Ingeniería, UNSa, Salta, CP. 4400, Argentina.

²Instituto de Beneficio de Minerales, UNSa, Salta, CP. 4400, Argentina

³Instituto de Investigaciones para la Industria Química, UNSa, Salta, CP. 4400, Argentina

core.mtc@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años el litio se ha convertido en un elemento estratégico a nivel mundial debido a su creciente demanda. Una de las principales fuentes de litio son las salmueras naturales. Actualmente en Argentina existen cerca de 25 proyectos mineros abocados a la obtención de litio, cada uno en distintas etapas de avance; sólo 3 de ellos se encuentran en etapa de producción. La Responsabilidad Social Empresarial (RSE) es el compromiso que cada empresa tiene con el ambiente y la sociedad en la que se desenvuelve. En este trabajo se presenta un modelo que permite medir el grado de desarrollo o madurez de la RSE que puede tener una empresa minera de litio en el NOA. El mismo se desarrolló utilizando la lógica difusa compensatoria como herramienta de diseño. Esta propuesta parte de una vinculación entre seis pilares principales: el modelo de excelencia Iberoamericano, el modelo de la European Foundation for Quality Management, las normas internacionales ISO 9001, 14001 y 26000; y un modelo matemático para determinar el nivel de Calidad de Vida de las comunidades vinculadas a la industria del litio en el NOA. De esta manera, se integra en un único modelo los conceptos de un sistema de gestión de excelencia, los sistemas de gestión de calidad, medio ambiente, seguridad, salud en el trabajo y calidad de vida. El modelo considera 7 criterios y 46 subcriterios. A partir del mismo es posible relevar y comparar la evolución que puede tener la estrategia de la (RSE) de una o un conjunto de empresas mineras. Este modelo puede ser empleado por las distintas mineras cómo así también por los diversos agentes que participan en la cadena de valor del litio para la toma de decisiones estratégicas e incluso para fijar los lineamientos de mejora continua.

Palabras Clave: RSE, litio, lógica difusa compensatoria, NOA.

ABSTRACT

In recent years, lithium has become a strategic element worldwide, due to its growing demand by electric car manufacturers. One of the main sources of lithium is natural brines. Currently there are about 25 lithium mining projects, each one in different stages of progress, however, only 3 of them are in the production stage from the exploitation of brines with economic lithium content. This paper presents a model to measure the degree of development or maturity of Corporate Social Responsibility (CSR) that a lithium mining company may have in the NOA. It was developed using compensatory fuzzy logic as a design tool. This proposal is based on a link between six main pillars: the Ibero-American model of excellence, the model of the European Foundation for Quality

Management (EFQM 2020), the international standards ISO 9001, 14001 and 26000; and a mathematical model to determine the level of Quality of Life of the communities linked to the lithium industry in the NOA. In this way, the concepts of a management system of excellence, quality management systems, environment, safety, occupational health and quality of life are integrated into a single model. The model considers 7 criteria and 46 sub-criteria. Based on it, it is possible to survey and compare the evolution of the CSR strategy of one or a group of mining companies. This model can be used by the different lithium mining companies as well as by the different agents involved in the lithium value chain for strategic decision making and even to set guidelines for continuous improvement.

Keywords: CSR, lithium, compensatory fuzzy logic, NOA.

INTRODUCCIÓN

La responsabilidad social empresarial (RSE) es la responsabilidad de la organización por el impacto de sus decisiones y acciones en la sociedad y el medio ambiente a través de un comportamiento transparente y ético que promueva la sostenibilidad incluyendo la salud y el bienestar de la sociedad, tenga en cuenta las expectativas de los grupos de interés, cumpla con las leyes aplicables y con los estándares internacionales de conducta, esté integrada en toda la organización y permita satisfacer las necesidades de la sociedad a través del desarrollo sostenible, viviendo dentro de los límites ecológicos del planeta sin poner en riesgo la capacidad de satisfacer las necesidades de las generaciones futuras [1, 2]. Es un compromiso continuo de la empresa de contribuir al desarrollo económico sostenible, mejorando la calidad de vida de sus empleados y sus familias, así como la de la comunidad local y de la sociedad en general.

La Lógica Difusa Compensatoria (LDC) es una lógica multivalente con un enfoque lógico de la decisión que combina el modelado de decisiones y el razonamiento. Está basada en la lógica difusa (LD) donde los modelos que se realizan tienen como objetivo salvar la vaguedad y la incertidumbre cuando se toma decisiones. La Lógica Difusa Compensatoria (LDC) es un modelo lógico multivalente que renuncia a varios axiomas clásicos para lograr un sistema idempotente y “sensible”, al permitir la “compensación” de los predicados. La codificación utilizada es la misma que en la lógica difusa (LD) [3] la cual toma valores entre 0 y 1 para expresar el grado de verdad de la situación que se analiza. En el caso de la LDC se emplean proposiciones que pueden expresarse como predicados y a los cuales se analiza su grado de verdad.

Un predicado es una función dentro del intervalo 0 a 1 que se forma a partir de proposiciones que son vinculadas con las operaciones de conjunción, disyunción, negación, implicación y equivalencia; formando una expresión compuesta que simbolice el problema a analizar por el tomador de decisiones. Cabe aclarar que el valor de verdad de los predicados se simboliza como en la Expresión 1 [4, 5].

$$v(P_1) = \mu_{p_1}(x, y), v(P_2) = \mu_{p_2}(x, y), \dots, v(P_n) = \mu_{p_n}(x, y) \quad (1)$$

También se encuentran los llamados modificadores, los cuales son operadores que modelan palabras como: muy, algo, bastante, entre otros; y modifican el valor de verdad de una proposición intensificando, moderando y ejerciendo otros efectos [5-7].

MÉTODOLÓGIA

Se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Elaboración de una encuesta con preguntas abiertas. En la misma se consultó a las 3 empresas que ya están operando sobre las acciones que llevan a cabo desde la RSE.
- 2) Procesamiento de la información en planillas de cálculo de Microsoft Excel.
- 3) Identificación de criterios en común entre el sistema de gestión Iberoamericano; el modelo EFQM; las normas ISO 9.001, 14.001 y 26.000; los actuales modelos de RSE presentes en la bibliografía y la vinculación al modelo de Calidad de Vida de las comunidades vinculadas a la industria del litio en el NOA.
- 4) Elaboración del modelo propuesto a partir del predicado compuesto principal y los correspondientes predicados compuestos y simples de menor jerarquía. Se utilizó como referencia los trabajos de [4, 6, 7].
- 5) Desarrollo de un *Focus group* con expertos en minería, para validar los factores, criterios y subcriterios considerados en el modelo. El grupo estuvo integrado por diferentes miembros de la Secretaría de Minería, personal especializado del Instituto de Beneficio de Minerales y expersonal de empresas mineras.
- 6) Elaboración del árbol de decisión con el predicado principal del modelo y los correspondientes predicados compuestos y simples.
- 7) Desarrollo de una planilla de evaluación a partir de la cual el evaluador del nivel de desarrollo de la RSE puede asignar una valoración que va de 1 a 10 a los distintos predicados simples.
- 8) Carga en el software *Fuzzy Tree Studio* [8] el árbol de decisión del modelo, los datos de las planillas de evaluación, y normalización de los datos a partir de la función de pertenencia sigmoideal y se procedió a ejecutar la simulación.
- 9) Los datos resultantes del modelo se transcriben en una planilla y se presentan en formas de gráficos a fin de facilitar su interpretación por parte del evaluador.

RESULTADOS

En función de los resultados obtenidos en la encuesta, se vincularon los aspectos que considera el modelo de gestión EFQM, el Iberoamericano y las normas ISO 9.001, 14.001 y 26.000, y se seleccionaron los puntos en común entre todos ellos. A partir de esto, se confeccionó el modelo que contiene el siguiente predicado compuesto. Ver Ecuación 1:

“El nivel de desarrollo de RSE de la empresa es alto si se encuentra comprometida con: la cultura y educación, la generación de empleo, el acceso a la tecnología, el cuidado del medio ambiente, el acceso a los servicios de salud y el desarrollo familiar; buscando además la excelencia empresarial”.

El cual se puede expresar de acuerdo a la lógica difusa compensatoria como:

$$RSE = ED \wedge TRA \wedge TEC \wedge MA \wedge SAL \wedge FA \wedge EXCL^2 \quad (1)$$

A partir de allí se desagregan los predicados compuestos y simples de menor jerarquía:

Cultura y Educación

ED = se promueve el desarrollo educativo y cultural tanto del personal como de su familia y los miembros de las comunidades si a las personas que forman parte de la empresa se les da la posibilidad para terminar sus estudios (TE), se brindan capacitaciones especiales sobre temas específicos (CAP), generan convenios con universidades o colegios (CUC), se fomenta la capacitación constante a partir incentivos (CC). Ver Ecuación 2.

$$ED = TE \wedge CAP \wedge CUC \wedge CC \quad (2)$$

Economía / Trabajo

TRA = promueve el desarrollo laboral de la región si incorpora personal de la zona (IML), solicita a sus proveedores contar con mano de obra local (PLOC), promueve programas para el desarrollo de proveedores locales (PDPL), brinda capacitaciones sobre emprendimientos (CEMP), brinda recursos para el desarrollo de emprendimientos (RDEM), desarrolla convenios con organismos públicos para la generación de empleo o emprendimientos (COOP). Ver Ecuación 3.

$$TRA = IML \wedge PLOC \wedge PDPL \wedge CEMP \wedge RDEM \wedge COOP \quad (3)$$

Tecnología

TEC = desarrolla o facilita el acceso a la tecnología si brinda capacitaciones en temas técnicos o tecnológicos (CET), ofrece algún tipo de servicio de conexión (SC), colabora en el acceso a servicios informáticos (CSIF), cuenta con programas para facilitar el acceso a dispositivos tecnológicos (celulares, tablets, computadoras) (FDT), trabaja en conjunto con organismos o empresas tecnológicas o vinculadas (TET). Ver Ecuación 4.

$$TEC = CET \wedge SC \wedge CSIF \wedge FDT \wedge TET \quad (4)$$

Medio Ambiente

MA = es responsable con el medio ambiente si es cuidadosa en la disposición de desechos (CDD), desarrolla procesos que generen las menores emisiones posibles (DPME), cuenta con planes de contingencia (PLC), desarrolló un plan de cierre de mina (PCM), utiliza recursos naturales evitando alteraciones significativas (RMAS), trabaja continuamente en el desarrollo de nuevas tecnologías que requieran un menor uso de recursos naturales (TNTR). Ver Ecuación 5.

$$MA = CDD \wedge DPME \wedge PLC \wedge PCM \wedge RMAS \wedge TNTR \quad (5)$$

Salud

SAL= favorece el acceso a los recursos de salud si ofrece capacitación en temas relacionados (CSAL), implementa programas o servicios de salud (IPS), crea o desarrolla centros para la actividad física (CCA), trabaja arduamente para mitigar alguna problemática relacionada (MPR), financia comedores o similares (FCS), realiza donaciones vinculadas con frecuencia (DOF), realiza chequeos de control periódicamente (CHC), colabora en la creación de espacios comunes (CEC). Ver Ecuación 6.

$$SAL = CSAL \wedge IPS \wedge CCA \wedge MPR \wedge FCS \wedge DOF \wedge CHC \wedge CEC \quad (6)$$

Familia

FAM = fomenta el desarrollo de las familias involucradas con la empresa si promueve actividades para que las comunidades puedan compartir en familia (festividades, rituales) (AFAM), facilita el acceso a servicios que antes no estaban disponibles (electricidad, agua potable, internet) (FAS), otorga reconocimientos a operarios cuyos hijos tienen excelencia académica (ROHEA), mujeres y hombres tienen iguales condiciones u oportunidades laborales (MHIO), promueve el deseo de continuar viviendo en la zona (DSVZ). Ver Ecuación 7.

$$FAM = AFAM \wedge FAS \wedge ROHEA \wedge MHIO \wedge DSVZ \quad (7)$$

Excelencia empresarial

EXCL = Busca alcanzar la excelencia empresarial si considera muy importante cumplir con la normativa vigente (NORM), aplicar sistemas de gestión de excelencia (SGEE) y seguir estándares internacionales (EINT). Ver Ecuación 8.

$$EXCL = NORM^2 \wedge SGEE^2 \wedge EINT^2 \quad (8)$$

SGEE = sigue un sistema de gestión de excelencia como el Iberoamericano y el EFQM si: los líderes desarrollan la misión, visión, valores, ética y actúan como modelos a seguir (LDMV); se monitorea e impulsa la mejora del sistema de gestión y el desempeño de la organización (MMS); los líderes se aseguran de que la organización sea flexible (LOF); la estrategia empresarial se basa en comprender las necesidades de las partes interesadas como del entorno externo (ECNP); la estrategia empresarial y las políticas de apoyo se comunican y se implementan a través de planes, procesos y objetivos (EPC); las personas están alineadas e involucradas con los objetivos de la empresa (PAIE); todos los integrantes de la empresa se comunican de manera efectiva (ICME). Ver Ecuación 9.

$$SGEE = LDMV \wedge MMS \wedge LOF \wedge ECNP \wedge EPC \wedge PAIE \wedge ICME \quad (9)$$

EINT = Siguen estándares internacionales si implementan al menos la norma ISO 9001 (ISO9) o la ISO 14001 (ISO14) o la ISO 26000 (OS26) o mejor aún, implementan todas estas (COMN). Ver Ecuación 10.

$$EINT = ISO9 \vee ISO14 \vee ISO26 \vee COMN^2 \quad (10)$$

A continuación, se simuló la evaluación de los 46 predicados simples que contempla el modelo y los datos fueron cargados en el software *Fuzzy Tree Studio*. En la Figura 1 se presenta el diagrama del modelo.

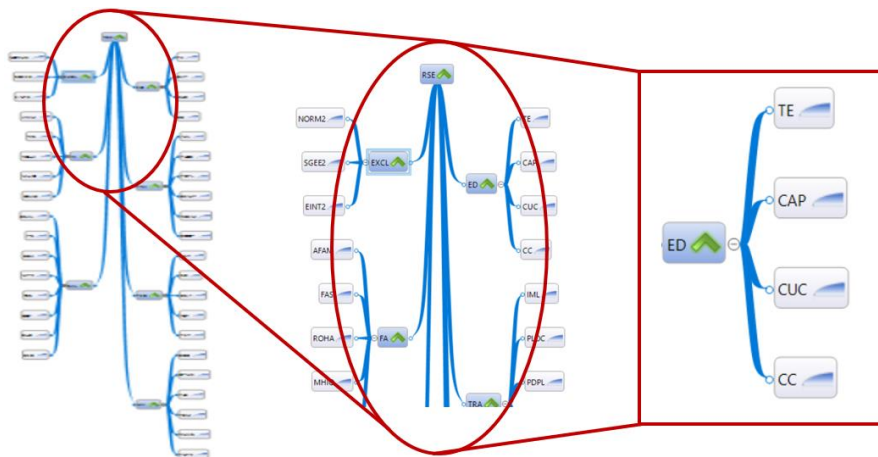


Figura 1. Diagrama del modelo cargado en Fuzzy Tree Studio.

Luego de ejecutar la simulación, se obtienen los resultados que se observan en la Figura 2. Los valores observados corresponden a la calificación obtenida tanto para cada factor como para la vinculación de todos ellos. Los colores son provistos por el software siendo

los más claros los correspondientes a una menor calificación y los más oscuros a una calificación más alta. El modelo se corrió para las 3 empresas analizadas.

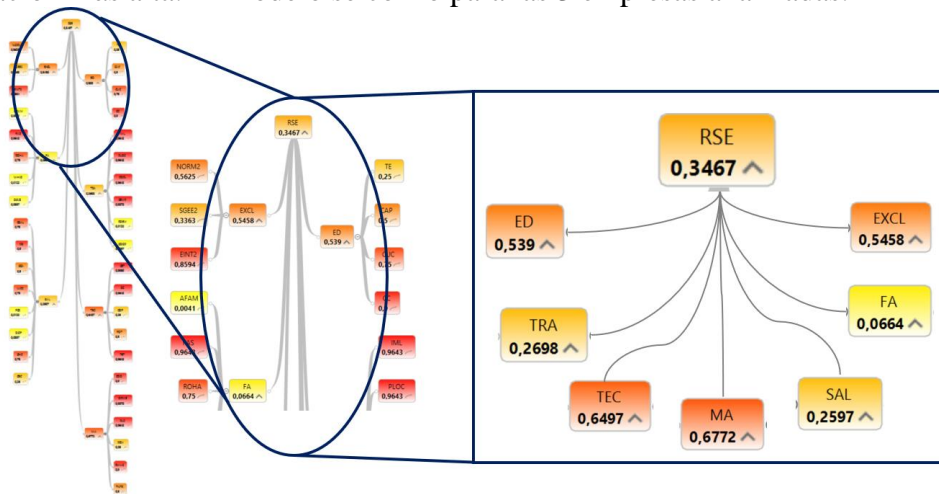


Figura 2. Resultados del modelo luego de cargar los datos en Fuzzy Tree Studio para una de las empresas mineras.

CONCLUSIONES

El modelo propuesto permite determinar de manera rápida y visual cuál o cuáles de los factores considerados presentan una calificación crítica (menor a 0,5), siendo estos los que requieren mayor atención por parte de las empresas mineras. EL resultado final para cada minera debe interpretarse como el grado de madurez de la RSE. Esta evaluación debería repetirse por ejemplo cada 6 meses y documentar los resultados. Este modelo puede servir a las empresas como herramienta estratégica y de control.

REFERENCIAS

1. Muñoz Murcia, N. M., Ruiz Acosta, L. E., & Camargo Mayorga, D. A. (2020). Relación entre responsabilidad social empresarial y rentabilidad, una revisión de literatura. *Encuentros*, 18(2), 128-141.
2. Mutti, D., Yakovleva, N., Vazquez-Brust, D., & Di Marco, M. H. (2012). Corporate social responsibility in the mining industry: Perspectives from stakeholder groups in Argentina. *Resources Policy*, 37(2), 212-222.
3. Deroncourt, F. (2013). *Introduction to fuzzy logic*. Massachusetts Institute of Technology (MIT).
4. Bolaño Rodríguez, Y., Pérez, Y. R., Mansito Reyes, B. Y., & Vichot Llano, M. (2019). Evaluación del nivel de competitividad del servicio de investigaciones oceanográficas basado en la lógica difusa compensatoria. *Retos de la Dirección*, 13(2), 203-221.
5. Marin Ortega, P. M., Pérez Lorences, P., & Marx Gómez, J. (2013). Compensatory Fuzzy Logic Uses in Business Indicators Design. Fourth International Workshop Proceedings.
6. Accinelli Gamba, E., & de la Fuente García, J. L. (2012). Responsabilidad social corporativa, actividades empresariales y desarrollo sustentable. Modelo matemático de las decisiones en la empresa. *Contaduría y Administración*, 58(3), 227-248.
7. Antelo-González, Y. Y., & Alfonso-Robaina, D. (2014). Análisis de la Responsabilidad Social Empresarial basado en un modelo de Lógica Difusa Compensatoria. *Ingeniería Industrial*, XXXVI(1).

8. Meschino, G., Nabte, M., Gesualdo, S., Monjeau, A., & Passoni, L. (2012). Fuzzy tree studio: A tool for the design of the scorecard for the management of protected areas. In (Vol. 537).

ECONOMÍA Y LEGISLACIÓN MINERA. GESTIÓN EMPRESARIAL

XVI Jornadas Argentinas de
Tratamiento de Minerales
2023

LÍTIO: UM ELEMENTO ESTRATÉGICO PARA UMA ECONOMIA DE BAIXO CARBONO

LITHIUM: A STRATEGIC ELEMENT FOR A LOW CARBON ECONOMY

Brigido, C. R. dos S¹, Rosales, G. D.², Batista, B. T.¹, Braga, P. F. A.¹

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 21941-908, Brasil.

²Laboratório de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Argentina.
crdsantos@cetem.gov.br

RESUMO

A redução da emissão de gases para a atmosfera até 2030, acordado entre os países signatários da COP26^[1], têm levado a uma corrida por matrizes energéticas mais limpas e conseqüentemente por novos modelos de mobilidade urbana, os veículos elétricos (EV's). Neste contexto, o lítio se destaca como elemento chave para uma transição energética visando uma economia de baixo carbono. As baterias de íon-Li têm alta densidade de energia, alta voltagem e descarga constante durante o ciclo operacional, tendo uso crescente em sistemas para acumulação de energia (ESS, *grid storage*) e fundamentais para armazenamento de energia fotovoltaica e eólica. O lítio pode ser encontrado, principalmente, em depósitos de salmouras ou de rochas pegmatíticas, dentre os minerais que contém lítio em sua composição estão a Amblygonita ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$), Lepidolita ($\text{K}(\text{Li},\text{Al}_3) / (\text{Si},\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2)$), Petalita ($\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) e Espodumênio ($\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$), sendo o último o mineral que contém maior concentração teórica de Li_2O com 8,0%. Os principais compostos para a produção dos cátodos das baterias de íon-Lítio são o carbonato de lítio (Li_2CO_3) e o hidróxido de lítio (LiOH), e precisam de uma pureza igual ou acima de 99,5% e 56,5%, respectivamente^[2]. Atualmente Austrália, Chile, China e Argentina lideram a produção mundial de lítio, contabilizada em termo de LCE (Lithium Carbonate Equivalent)^[3]. O mercado mundial de lítio estimado para o ano de 2023 é de 964.000t de LCE^[4]. O presente trabalho visa enfatizar o aumento da demanda pelo consumo por baterias de íon-lítio, necessárias para uma economia de baixo carbono, associado à mobilidade urbana onde vem pressionando de forma significativa o aumento dos preços de elementos como lítio, cobalto, manganês, cobre e níquel, utilizados para fazerem vários tipos de baterias como as Lítio, Manganésio e Óxido de Níquel (LMNO), Níquel, Cobalto e Manganês (NCM) e Níquel, Cobalto e Óxido de Alumínio (NCA+), cada um com distintas propriedades.

Palavras Chaves: Baterias íon-Li, veículos elétricos, minerais estratégicos.

ABSTRACT

The reduction of gas emissions into the atmosphere by 2030, agreed between the signatory countries of COP26^[1], has led to a race for cleaner energy matrices and consequently for new models of urban mobility, electric vehicles (EVs). In this context, lithium stands out as a key element for an energy transition towards a low-carbon

economy. Li-ion batteries have high energy density, high voltage and constant discharge during the operating cycle, with increasing use in energy storage systems (ESS, grid storage) and essential for photovoltaic and wind energy storage. Lithium can be found mainly in deposits of brines or pegmatitic rocks among the minerals that contain lithium in its composition are Amblygonite ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$), Lepidolite ($\text{K}(\text{Li},\text{Al}_3) / (\text{Si},\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2)$), Petalite ($\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) and Spodumene ($\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$), the latter being the mineral containing the highest theoretical concentration of Li_2O with 8.0%. The main compounds for the production of cathodes in Lithium-ion batteries are lithium carbonate (Li_2CO_3) and lithium hydroxide (LiOH), and need a purity equal to or greater than 99.5% and 56.5%, respectively^[2]. Currently Australia, Chile, China and Argentina lead the world production of lithium, accounted for in terms of LCE (Lithium Carbonate Equivalent)^[3]. The estimated world lithium market for the year 2023 is 964,000t of LCE^[4]. The present work aims to emphasize the increase in demand for consumption of lithium-ion batteries, necessary for a low-carbon economy, associated with urban mobility, which has been significantly pressuring the increase in the prices of elements such as lithium, cobalt, manganese, copper and nickel, used to make various types of batteries such as lithium, manganese and nickel oxide (LMNO), nickel, cobalt and manganese (NCM) and nickel, cobalt and aluminum oxide (NCA+), each with different properties.

keywords: Li-ion batteries, electric vehicles, strategic minerals.

INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é estabelecida sob o regime de consumo de combustíveis fósseis, o que aumenta a emissão de CO_2 para a atmosfera. Para alterar esse cenário, uma mudança na matriz energética global é necessária^[1]. Uma das alternativas de substituição do CO_2 provindo da queima de combustíveis fósseis em automóveis é a utilização de carros elétricos. Os carros elétricos utilizam baterias como fonte de energia e são recarregados em terminais elétricos e tem sido amplamente consumidos por países Europeus.

Um dos obstáculos a serem superados na utilização de baterias íon-lítio são os minerais estratégicos contidos nas baterias, tendo em vista que alguns minérios possuem poucas reservas disponíveis no mundo. Além da extração desses minerais ainda é necessário um amadurecimento científico e tecnológico para a transformação e purificação dos compostos para a produção de diferentes tipos de baterias de íon-lítio.

O conceito de mineral estratégico moderno se refere àqueles minerais considerados importantes para um país, seja por sua abundância ou carência. A Resolução nº 2 de 2021, do Ministério de Minas e Energia, define os minerais estratégicos no Brasil em três categorias: I - Bens minerais dos quais o País depende de importação em alto percentual para o suprimento de setores vitais da economia; II- Bens minerais que têm importância pela sua aplicação em produtos e processos de alta tecnologia; III - Bens minerais essenciais para a economia pela geração de superávit da balança comercial do País. O Brasil por intermédio da Câmara de Comercio Exterior (GECEX), na Resolução nº 92 de 2020, considera os veículos com propulsão fornecida por acumuladores elétricos (NCM 87049000) com 0% de impostos para importação, sendo uma iniciativa para atrair investidores e iniciar um novo modelo de mobilidade para o País. Através da Portaria nº 9.035 de 2021, foi iniciada a rede Made in Brasil Integrado (MiBI) com o objetivo de elevar a competitividade das cadeias produtivas do setor automotivo, permitindo-lhes melhor participação nos mercados local e global. O grupo “GE7” da Rede MiBI é

responsável pelas baterias de Lítio. Nesse grupo especial o objetivo geral é a produção, em um período de três (03) anos, de baterias de íons lítio com alto grau de nacionalização para atender à demanda industrial brasileira.

O presente trabalho buscou comparar a venda dos carros elétricos e híbridos (elétricos + combustão), assim como a identificação dos elementos que estão associados ao lítio nas baterias. Nesta perspectiva também foi avaliada o aumento dos preços referente aos minerais estratégicos para a produção da bateria de íon lítio, apontando as vantagens e desvantagens dos distintos tipos de bateria íon-lítio.

METODOLOGIA

Foi realizado um levantamento da movimentação financeira e tendências dos minerais estratégicos por meios de sites governamentais como United States Geological Survey (USGS), Sistema de Comércio Exterior (SISCOMEX), Department of industry, Science and Resources da Austrália, Cochilco do Ministério de Minería do governo Chileno, além de empresas agregadoras de informações sobre minerais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Demanda de veículos elétricos e híbridos

As baterias íon-lítio podem ser aplicadas em estações de carga, *Energy Storage System* (ESS) eólico e solar, veículos elétricos, dispositivos eletrônicos e *e-Bikes*. Foram analisados fatores que impactarão o transporte rodoviário nas próximas décadas, e identificou-se que houve uma elevação (>1.000%) na aquisição de carros Plug-in/híbridos (motor elétrico e combustão) e carros 100% elétricos, como é observado na **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Os autores também apresentaram que os EV's, de todos os tipos, substituíram aproximadamente 3% da demanda total de combustíveis que são direcionados à mobilidade, isso equivale a 1,5 milhão de barris de petróleo/dia, valorizando a mudança da matriz energética de combustíveis fósseis para matrizes mais limpas^[5].

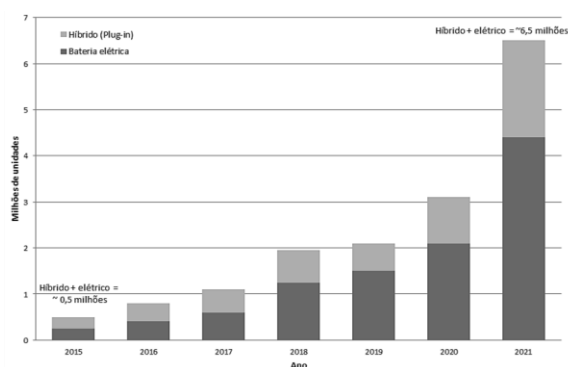


Figura 4. Vendas de carros híbridos e elétricos.

Baterias de íon-lítio e seus os elementos estratégicos

O aumento da demanda por baterias está estimulando a cadeia de suprimentos de elementos como lítio, grafite, manganês, cobalto e níquel. Na Tabela 1 é apresenta a porcentagem de elementos constituintes da bateria e seu local de uso, excluindo materiais do eletrólito, ligante, separador e invólucro e considerando uma bateria com capacidade de 60 kWh e 185 kg^[6]. As baterias de íon-lítio utilizam as propriedades de outros elementos, além do lítio, para inserir diferentes propriedades ao seu desempenho, como a grafite, manganês, níquel, cobre e cobalto. Além desses elementos, o alumínio e o cobre

são usados como conectores no cátodo e no ânodo, enquanto o cobalto é incorporado para o aumento da vida útil e densidade de energia, sendo o metal de maior custo para a produção da bateria, por isso, muitas pesquisas vem sendo realizadas para substituí-lo. Dentre os metais que estão presentes nas baterias, o grafite aplicado no ânodo é o de maior proporção com 28,1%, seguido do alumínio com 18,9% que integra os conectores, o cátodo e o revestimento das células. Em menor proporção encontra-se o lítio com 3,2% (6 kg) e o ferro com 2,7% (5 kg), sendo ambos utilizados no cátodo.

Tabela 1. Elementos nas baterias íon-lítio (185 kg e 60 KWh) de veículos elétricos^[6].

Mineral	Porcentagem (%)	Massa (kg)*	Aplicação na bateria
Grafite	28,1	52	Ânodo
Alumínio	18,9	35	Conectores, Cátodo, Revestimento da célula.
Níquel	15,7	29	Cátodo
Aço	10,8	20	Revestimento da célula
Cobre	10,8	20	Conectores
Manganês	5,4	10	Cátodo
Cobalto	4,3	8	Cátodo
Lítio	3,2	6	Cátodo
Ferro	2,7	5	Cátodo

Tipos de baterias de íon-lítio

Os materiais que compõe a bateria íon-lítio são aplicados conforme as características desejadas na bateria, pois cada elemento incorporado, principalmente no cátodo, fornece um desempenho diferente ao produto, assim como a proporção do elemento, a exemplo das baterias com cátodo de níquel, cobalto e manganésio, NCM do tipo 622 e 111, onde na primeira são encontrados 60% de níquel, 20% de cobalto e 20% de manganês, e na segunda (NCM 111) também se utiliza os mesmos elementos em proporções iguais. Na Tabela 2 são apresentados os principais usos, vantagens, desvantagens e a proporção de lítio (kg.kWh^{-1}) em distintas tecnologias de cátodo^[7]. Sobre as propriedades fornecidas pelos distintos elementos, o grafite permite a intercalação de um grande número de íons lítio em sua estrutura e é utilizado no ânodo, por apresentar baixos potenciais de ionização em relação ao lítio, em contrapartida o silício está sendo avaliado em diferentes projetos de pesquisa como alternativa ao grafite com vistas a ser incluído nos ânodos das futuras gerações de baterias.

O alumínio aumenta as propriedades e o desempenho da bateria, especialmente em termos de densidade de energia, e por ser um elemento abundante na crosta terrestre o torna vantajoso para a expansão industrial. O manganês aplicado em pequenas quantidades melhora o desempenho eletroquímico das baterias, principalmente em termos de densidade energética e segurança. O níquel contribui para obter maior densidade energética e de armazenamento sem custos elevados de obtenção. O cobalto é utilizado como material ativo no cátodo e tem sido um dos principais recursos utilizados nas baterias, pois é um material que aumenta a vida útil da bateria e a densidade de energia graças à estabilidade que proporciona à estrutura durante o carregamento e descarregamento. Contudo as extrações concentram-se principalmente na República do Congo (mais de 70% da produção mundial) em condições controversas de trabalho e

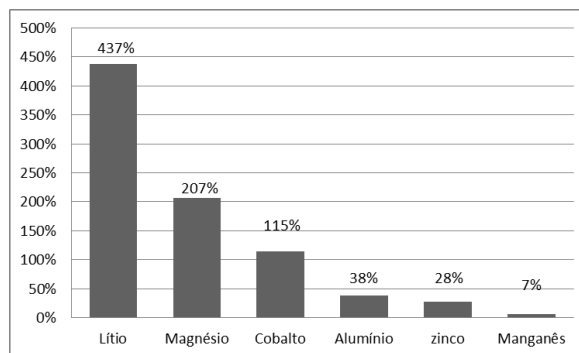
proteção ambiental, que foram denunciadas por organizações internacionais, esse fato tem levado muitos players do setor a tentar reduzir sua dependência deste elemento^[8].

Tabela 2. Tipos de cátodos das baterias íon-lítio, com seus usos, vantagens e desvantagens^[7].

Tipo de cátodo	Principal uso	Vantagens	Desvantagens	Uso de Li (kg/kWh)
Lítio e óxido de cobalto (LCO)	Eletrônicos portáteis;	Alta estabilidade química;	Intensivo uso de cobalto, densidade energética limitada.	0,15
Níquel, cobalto e óxido de alumínio (NCA+)	Veículos elétricos e eletrônicos portáteis;	Alta densidade energética e vida útil;	Menor estabilidade, Menor uso de níquel.	0,16
Níquel, cobalto e manganês (NCM)	Veículos elétricos e eletrônicos portáteis	Custo moderado com alta estabilidade química e vida útil;	Presença do cobalto, menor densidade energética.	0,16
Lítio e óxido de manganês (LMO)	Ferramentas elétricas, <i>e-bikes</i> , <i>scooters</i> e equipamentos médicos.	Alta taxa de carga e alta estabilidade química;	Vida útil limitada, menor capacidade em relação a cátodos baseados em cobalto.	0,16
Lítio, manganês e óxido de níquel (LMNO)	Veículos elétricos	Alta taxa de carga;	Vida útil limitada	0,15
Lítio ferro-fosfato (LFP)	Armazenamento energético e <i>e-bikes</i>	Baixo custo, alta estabilidade química e vida útil	Densidade energética limitada	0,16

Valorização dos elementos componentes das baterias de íon-lítio

Na **Figura 5**, é apresentada a valorização dos materiais que compõe as baterias de íon-lítio. A demanda mundial por carros elétricos impulsionou a extração de lítio e todos os elementos associados às baterias. Em 2022, o lítio aumentou seu valor de mercado em 437% o valor da tonelada, seguido do magnésio com 207%. O cobalto que representa 30% do custo total da produção de uma bateria, também sofreu aumento por volta de 115%. Esses dados trazem um alerta para os players do mercado de baterias que necessitam investir em materiais mais baratos e eficientes



para garantir sua produção e manter o mercado aquecido.

Figura 5. Valorização dos materiais que compõe as baterias de íon-lítio^[8].

Cenário brasileiro no mercado mundial de lítio

No cenário brasileiro o conhecimento geológico mapeado é de apenas 3% em escala 1:50.000 e 26% em escala 1:100.000^[9]. Isso demonstra que o Brasil ainda está investigando possíveis reservas de minério de lítio e outros minerais. Em relação aos minerais estratégicos para a produção de baterias de íon-lítio, o Brasil é exportador global de ferro (2º lugar), grafita (3º lugar) e bauxita (5º lugar), mas dependente externamente de importações de cobalto. Dentre as explorações minerais nacionais, o país também é exportador de níquel, manganês e lítio (minério de espodumênio) e importador de cobre^[9,10]. O Brasil está em estágio de desenvolvimento com novos projetos de lítio, níquel e cobalto. E dentre os players nacionais estão a Companhia Brasileira de Lítio (CBL) com a produção de compostos químicos (Li_2CO_3 e LiOH) voltados principalmente para a produção de graxas lubrificantes. A *Advanced Metallurgical Group* (AMG) com a planta de concentrado de espodumênio com capacidade de produção de 90.000 t/a com 5,5% de Li_2O e a Sigma Lithium também com concentrado de espodumênio e pretensão de produzir 270.000 t/a^[11]. Observada a necessidade de produtos precursores para as baterias, novos players veem surgindo, como Horizonte Minerals com a reativação da refinaria de S. Miguel Paulista (Jervois), a BYD bateria em Manaus e a Piauí Nickel. Acerca da exploração do cobalto, no Brasil, as minas de níquel com cobalto (Fortaleza de Minas, Americano do Brasil e Niquelândia) estão paralisadas por falta de viabilidade econômica. A refinaria Sable (Zâmbia) produziu, em 2022, 12.000 t/a de cobre e 1.200 t/a de cobalto. A empresa VALE produz 6.000 t/a de cobalto na mina Voisey's Bay, Canadá^[11].

CONCLUSÕES

Diante do aumento das ofertas de veículos elétricos, para a redução da dependência global de combustíveis fósseis, foi percebido que as baterias de íon-lítio têm alavancado o mercado de vários minérios, além de ter incentivado o aumento nos preços de LCE. O Brasil está no mercado internacional com a produção de concentrado de lítio e também busca produzir compostos de lítio (carbonato e hidróxido) para o aumento do preço no produto final. Para isso o país está investigando o seu potencial mineral e incentivando as pesquisas nacionais para desenvolvimento de tecnologias de extração e purificação do minério de lítio.

REFERENCIAS

1. BRASIL, 2015. **Acordo de Paris**. Disponível em: www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/arquivos/pdf/acordo_paris.pdf. Acessado em 18 de Maio de 2023.
2. BRUNHARA, G. F. e BRAGA, P.F.A. **Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos**. Série Tecnologia Mineral. 2021; 01(104):01-63.
3. UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS), 2020. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-lithium.pdf> Acessado em: 26 de Maio de 2023.
4. AUSTRALIAN GOVERNMENT. Department of industry, Science and Resources. **Resources and Energy Quarterly, march 2023**. Disponível em: <https://www.industry.gov.au/sites/default/files/2023-04/resources-and-energy-quarterly-march-2023.pdf>. Acessado em: 26 de Maio de 2023.

5. BLOOMBERGNEF, 2021. **Perspectivas de Vehículos Eléctricos 2022**. Disponível em: <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook/> . Acessado em: 19 de Maio de 2023.
6. BHUTADA, G. 2022. **The Key Minerals in an EV Battery**. Disponível em: <https://elements.visualcapitalist.com/the-key-minerals-in-an-ev-battery/>. Acessado em: 23 de maio de 2023.
7. COCHILCO DO MINISTÉRIO DE MINERIA DO GOVERNO CHILENO. **El mercado de litio Desarrollo reciente y proyecciones al 2030**. Disponível em: <https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Producción%20y%20consumo%20de%20litio%20hacia%20el%202030%20edición%202021%20versión%20def.pdf> . Acessado em: 23 de maio de 2023.
8. CIC EnergiGUNE, 2023. **Which are the critical materials within the battery industry?** Disponível em: <https://cicenergigune.com/en/blog/critical-materials-battery-industry>. Acessado em: 18 de maio de 2023.
9. SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (SGB). Relatório de Atividades do Projeto Geobiodisponibilidade de Germânio e Lítio – 2021. Departamento de Gestão Territorial. 2022;01(01):1-31
10. UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). Mineral commodity summaries. U.S. Geological Survey. 2022. 01: 100-101. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf> . Acessado em: 02 de Junho de 2022;
11. BRASIL MINERAL, 2022. **As maiores empresas do setor mineral**. Disponível em: <https://www.brasilmineral.com.br/maiores/amg>. Acessado em: 19 de Maio de 2023.

MEDIO AMBIENTE TECNOLOGÍAS LIMPIAS

XVI Jornadas Argentinas de
Tratamiento de Minerales
2023

SÍNTESIS DE GOr A PARTIR DE GRAFITO RECUPERADO DESDE ÁNODOS DE BATERÍAS DE ION-Li AGOTADAS

SYNTHESIS OF GOr FROM GRAPHITE RECOVERED FROM ANODES OF SPENT Li-ION BATTERIES

Balod, M¹, López Fregoso, S.², Rodríguez, M.H.¹, Pinna, E.G.^{1*}

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Mendoza, (CP 5500), Argentina.

²Tecnológico Nacional de México en Celaya, Celaya, (CP 38000), México.

*egpinna@gmail.com

RESUMEN

El grafeno es un compuesto formado por una sola capa de átomos de carbono unidos entre sí a una red bidimensional. Éste posee propiedades físicas y químicas particulares que lo convierten en un material con aplicaciones en diversas áreas tales como electrónica, óptica, energía, sensores, etc. Las baterías ion-Li son actualmente uno de los acumuladores de energía más empleados (herramientas portátiles, teléfonos móviles, computadoras portátiles, vehículos eléctricos) debido a sus ventajas energéticas. La creciente demanda producida en los últimos años, sumada a su corta vida útil promedio (1,5 años) genera la necesidad de estudiar el reciclado de sus componentes. En el presente trabajo se propone revalorizar el grafito que se encuentra en los ánodos de las baterías ion-Li agotadas (LIBs) sintetizando grafeno mediante vía química. En la primera etapa se realizó la obtención del óxido de grafeno (GO) mediante el método Hummers y, luego, se obtuvo el GO reducido (GOr) mediante reducción química con agentes orgánicos: ácido ascórbico, glucosa, lactosa y dextrina. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Los resultados obtenidos mostraron que es factible obtener GOr con buenas características estructurales a partir de grafito recuperado de los ánodos de LIBs.

Palabras Clave: grafito, LIBs, GO, GOr

ABSTRACT

Graphene is a compound formed by a single layer of carbon atoms linked together in a two-dimensional network. It has particular physical and chemical properties that make it a material with applications in various areas such as electronics, optics, energy, sensors, etc. Li-ion batteries are currently one of the most widely used energy accumulators (portable tools, mobile phones, laptops, electric vehicles) due to their energy advantages. The growing demand produced in recent years, added to its short average useful life (1.5 years) generates the need to study the recycling of its components. This work revalues the graphite from the anodes of spent Li-ion batteries (LIBs) by synthesizing graphene chemically is proposed. In the first stage, graphene oxide (GO) was obtained through Hummers method, and then reduced GO (GOr) was obtained by chemical reduction with organic agents: ascorbic acid, glucose, lactose, and dextrin. The solids obtained by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy were characterized. The

results obtained showed that it is feasible to obtain GOr with good structural characteristics from graphite recovered from LIBs anodes.

Keywords: graphite, LIBs, GO, GOr

INTRODUCCIÓN

Las baterías ion-Li (según sus siglas en inglés LIB) son los acumuladores de energía más empleados actualmente, debido a sus ventajas energéticas tales como: alta densidad de carga, alto número de ciclos de carga/descarga, baja tasa de auto-descarga, menor mantenimiento, entre otras. Según un informe presentado por Avicenne Energy, se espera que a nivel mundial la demanda de LIB aumente de 282 GW/h en 2020 a más de 2600 GW/h para el 2030 [1,2].

Las LIB están constituidas por dos electrodos, un ánodo de grafito soportado sobre una lámina de cobre y un cátodo que contiene un compuesto intercalado denominado óxido mixto de litio, LiMO_2 (M: metales de transición, Co, Mn, Ni), soportado sobre una lámina de aluminio. Los sólidos, grafito y LiMO_2 , se adhieren a cada lámina mediante poli-1,1-difluoroeteno (PVDF). Ambos electrodos están separados entre sí por un film de plástico poroso, embebidos en un electrolito y recubiertos por una carcasa metálica y otra de plástico [1].

La vida útil promedio de una LIB es de 1,5 años por lo que su reciclado una vez que entran en desuso es muy importante, tanto desde el punto de vista ambiental como del económico. De acuerdo a lo expuesto anteriormente es que, en los últimos años, varios grupos de investigación se han dedicado a estudiar diferentes procesos de extracción y recuperación de los elementos contenidos en las LIB agotadas (LIBs). Estos procesos se pueden dividir generalmente en tres etapas: preparación o pretratamiento de la muestra, extracción y recuperación de los elementos lixiviados [3].

Actualmente, se emplean dos metodologías diferentes para el pretratamiento de las LIBs. En una vía, se congelan las LIBs con N_2 líquido (-197°C), luego, se las tritura y se separan los sólidos obtenidos por tamizado. En la otra, primero se descargan completamente usando una solución de NaCl, posteriormente, se desmantelan y separan sus partes manualmente. Después, los sólidos adheridos a las láminas de metal se pueden quitar mediante raspado manual o extraer con N-metil-2-pirrolidona (NMP). Por último, el polvo o la pasta electródica se lava y, luego, se les realiza un tratamiento térmico, para eliminar los restos de solventes y/o adhesivos. La mayoría de los estudios sobre las LIBs, se centran en la extracción y recuperación de cobalto y litio desde los cátodos. Pocos de éstos se basan en investigar el reciclaje del material activo de los ánodos (C-grafito), el cual posee un alto potencial de aplicación. Los ánodos representan el 22% en masa en las LIBs, de ese valor el 27% es cobre y el 68% C-grafito. Por lo tanto, la separación y valorización del material anódico complementaría a los estudios existentes sobre el reciclado de los cátodos. Resultando un proceso completo, maximizando la utilización de los recursos y minimizando el impacto en el medio ambiente [1-3].

El grafeno es un compuesto formado por una sola capa de átomos de carbono unidos en una red bidimensional. Éste posee propiedades físicas y químicas únicas por lo cual tiene aplicaciones en diversas áreas tales como electrónica, óptica, energía, sensores, entre otras. Actualmente, existen varias metodologías para sintetizar grafeno, entre ellas, decapado mecánico, deposición química de vapor, crecimiento epitaxial y oxidación-reducción. Según la bibliografía, el último método es uno de los más sencillos de operar, el cual, consta primero en sintetizar óxido de grafeno (GO, según sus siglas en inglés) principalmente mediante oxidación química del grafito. El método más empleado es el desarrollado por Hummers y Offeman, llamado método Hummers, en el que se usa

NaNO_3 y KMnO_4 disueltos en H_2SO_4 concentrado para oxidar el grafito a GO. El segundo paso del proceso de óxido-reducción se debe realizar debido a que el GO es fuertemente higroscópico, por contener gran cantidad de grupos oxigenados. La forma en la cual se eliminan los restos de oxígeno determinará las propiedades del producto final, por lo tanto, es fundamental encontrar un agente reductor adecuado. Tal es así, que se han estudiado una gran variedad de agentes reductores, entre ellos, H_2S , hidracina, ácido ascórbico, etc. [4-5].

Por todo lo expuesto anteriormente, en este trabajo se propuso primero sintetizar GO a partir de grafito recuperado desde LIBs. Una vez obtenido el GO se realizó la reducción por vía química analizando cuatro agentes de tipo orgánico, a fin de minimizar el impacto ambiental. Los agentes reductores evaluados fueron ácido ascórbico, lactosa, glucosa y dextrina.

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Reactivos

Los reactivos empleados fueron: grafito recuperado desde LIBs, NaNO_3 marca Biopack ACS, H_2SO_4 marca Anedra, 28% m/v, KMnO_4 marca Biopack ACS, H_2O_2 marca Biopack ACS, 30% m/v, ácido ascórbico marca Biopack USP, glucosa marca Biopack ACS, lactosa marca Dalton ACS, dextrina marca Biopack ACS y agua bidestilada.

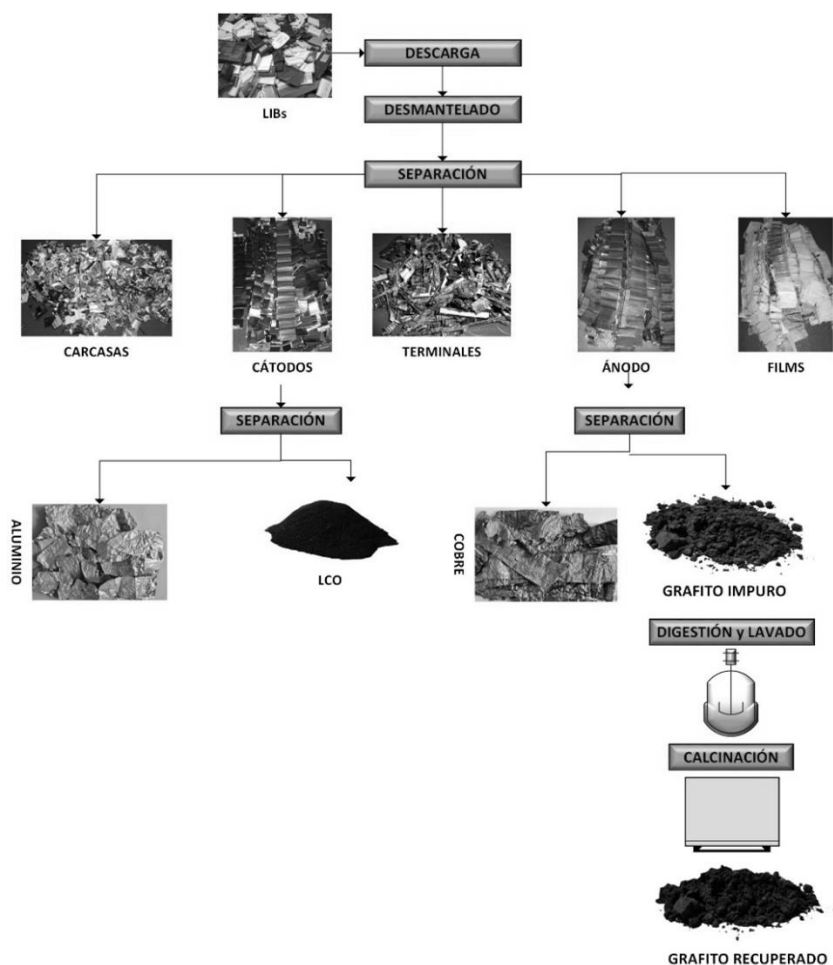


Figura 1. Diagrama de flujo de la obtención de la muestra de grafito recuperado (Gr).

Obtención de la muestra

La síntesis de óxido de grafeno (GO) se realizó a partir de grafito recuperado (Gr), para la obtención de éste último se emplearon LIBs que fueron recolectadas, descargadas, abiertas y separadas sus partes en estudios anteriores realizados por el grupo de investigación. En el presente trabajo se separó el material anódico activo (grafito) de la lámina de cobre que lo soporta y luego se le realizó una digestión ácida, tres lavados con agua bidestilada y finalmente se calcinó a 400°C para eliminar cualquier impureza presente, como se puede observar en la Figura 1.

Síntesis

Etapa 1-Preparación del óxido de grafeno mediante el método Hummers.

La síntesis de GO se realizó a partir de 2,0 g de Gr, 1,0 g de NaNO₃ y 50 mL de H₂SO₄ que fueron colocados en un balón de vidrio sumergido en un baño de hielo con agitación, durante 5-10 minutos. Luego, se añadieron 7 g de KMnO₄ y se agitó durante 2 h a una T ≤ 5°C. Cumplidas estas dos horas, se elevó la temperatura a 35°C y se mantuvo con agitación durante 30 minutos (la pasta resultante posee un color verde muy oscuro). Posteriormente, se adicionaron 80 mL de agua destilada y, después, se calentó hasta 98°C, manteniendo con agitación el sistema durante 30 minutos. Finalmente, se añadieron 300 mL de agua destilada y 20 mL de H₂O₂ 30% v/v (coloración final de la pasta fue amarillo/marrón). El sólido obtenido se filtró, lavó y secó para emplearse en la próxima etapa.

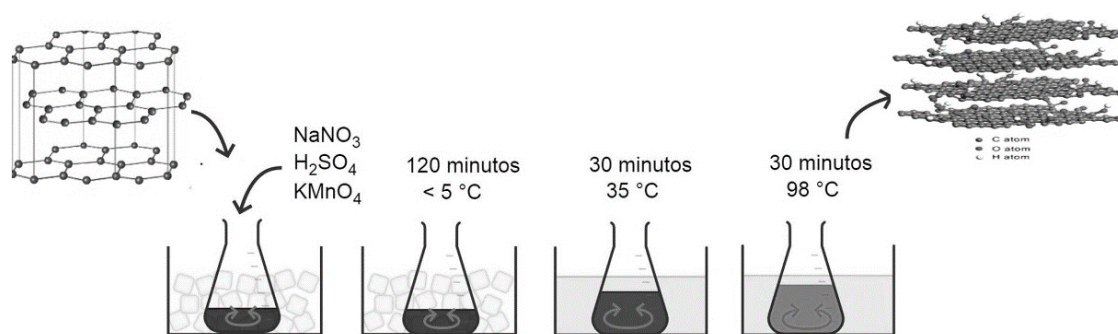


Figura 2. Síntesis de GO mediante el método Hummers a partir de Gr.

Etapa 2-Obtención de GOr mediante reducción química del GO

La reducción del GO (Figura 3), destinada a eliminar los restos de oxígeno, se realizó usando la vía química. Para dicha reducción, se evaluaron 4 agentes reductores de tipo orgánico: ácido ascórbico, lactosa, glucosa y dextrina. Para ello, se tomó una alícuota de 0,3 mg de GO y se disolvió en 50 mL de agua bidestilada, luego se le adicionaron 5 gotas de tritón X y se ajustó el pH a 10 con NaOH. Después, se colocó en ultrasonido 30 minutos a 80°C. El sólido obtenido se filtró, lavó y secó para finalmente ser caracterizado.

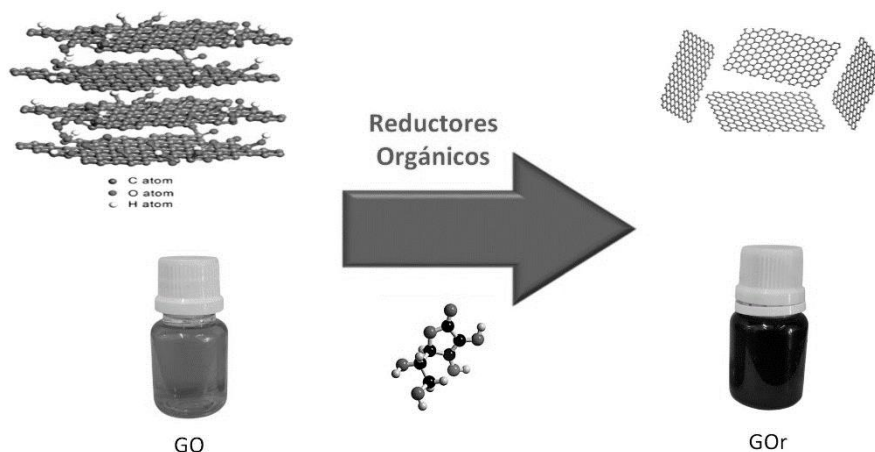


Figura 3. Proceso de reducción orgánica.

Técnicas de caracterización

Las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fueron: difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR) y se empleó un difractómetro Rigaku D-Max III C (Rigaku, Osaka, Japón) y un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer Spectrum Two, respectivamente.

RESULTADOS

La caracterización de los sólidos obtenidos mediante FTIR se presenta en la Figura 4, En las Figs. 4 a), c)-f) se puede observar un pico de absorción (2356 cm^{-1}) generado por la vibración del estiramiento $\text{C}=\text{C}$ de la estructura sp^2 del Gr y de los GOr, en la Fig. 4 b) no se observa debido a la hibridación del C, sp^3 . En los espectros del GOr los picos de absorción causados por la vibración de los grupos oxigenados de la superficie desaparecen o disminuyen su intensidad, lo cual indicaría que se eliminaron en su mayoría.

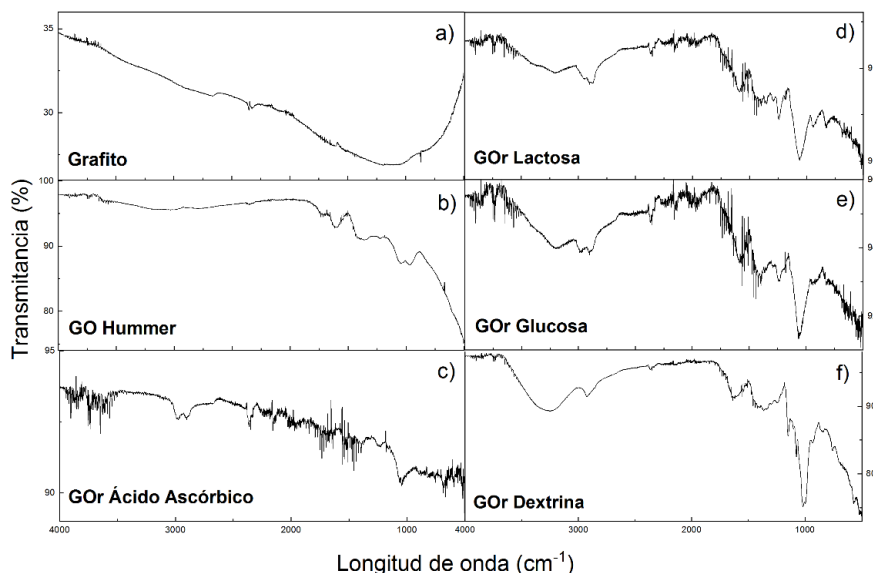


Figura 4. Espectros análisis FTIR a) Gr, b) GO sintetizado, c) GOr -ácido ascórbico, d) GOr -lactosa, e) GOr -glucosa y f) GOr -dextrina.

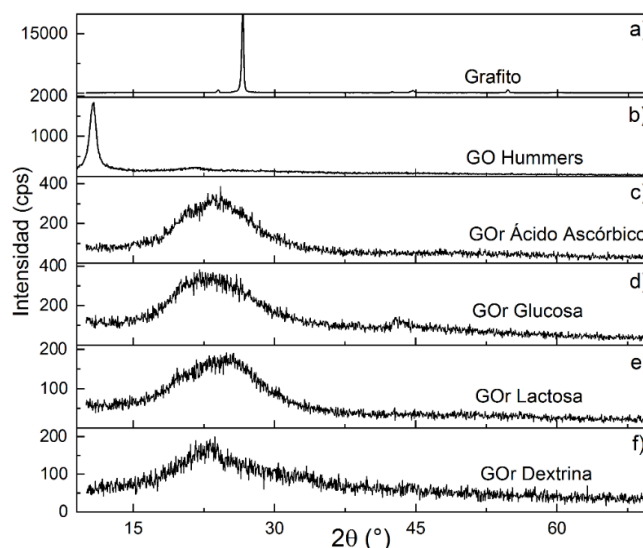


Figura 5. Difractogramas a) Gr, b) GO sintetizado, c) GOr -ácido ascórbico, d) GOr -lactosa, e) GOr -glucosa y f) GOr -dextrina.

El análisis por DRX, Fig. 5 a), muestra picos de difracción nítidos ($2\theta \sim 26,5^\circ$), es decir, que el Gr posee alto grado de cristalización y una disposición espacial regular de las láminas. El GO sintetizado, Fig. 5 b), posee un pico menos intenso y ancho ($2\theta \sim 10,6^\circ$), debido a la ruptura de la estructura cristalina del Gr. Los GOr, Figs 5 c)-f), presentan un pico $2\theta \sim 26^\circ$, posición similar a la del pico de Gr, pero ensanchado y de menor intensidad por la disminución de la integridad de la estructura cristalina y el aumento del desorden.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran la factibilidad de sintetizar GOr mediante la utilización de grafito recuperado desde residuos de origen electrónico como las LIBs. Además, se observa que el proceso de reducción química empleando agentes químicos del tipo orgánico es efectivo para la eliminación de los restos de grupos oxigenados contenidos en el GO.

Como perspectivas futuras se espera seguir avanzando en la investigación para probar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados y optimizar el proceso de síntesis.

REFERENCIAS

1. S. Shaikh, K. Thomas, S. Zuhair. "An exploratory study of e-waste creation and disposal: Upstream considerations". *Resour, Conserv, Recycl.* 155, 104662. 2020.
2. X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao, Z. Sun. "Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery". *Engineering.* 4 (3), 361-370. 2018.
3. E.G. Pinna, N. Toro, S. Gallegos, M.H. Rodriguez. "A novel recycling route for spent Li-ion batteries". *Materials.* 15(1), 44. 2022.
4. N. Sharma, M. Arif, S. Monga, M. Shkirb, Y.K. Mishra, A. Singha. "Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes". *Applied Surface Science.* 513, 145396. 2020.
5. C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou, Y. Cui. "Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants". *PLoS ONE.* 10(12), e0144842. 2015.

PROPUESTA METODOLÓGICA PARA EL DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE SITIOS MINEROS

METHODOLOGICAL PROPOSAL FOR THE ENVIRONMENTAL DIAGNOSIS OF MINING SITES

Mansilla, M.¹, Vidal Treber, J.¹, Marchevsky, N.^{1*}

¹Departamento de Minería, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, 5700, Argentina.

[*nmarchevsky@email.unsl.edu.ar](mailto:nmarchevsky@email.unsl.edu.ar)

RESUMEN

Las sociedades demandan cada vez más que el desarrollo industrial esté asociado a conductas ambientalmente adecuadas por parte de las empresas y que el Estado actúe en defensa de la salud de la población y garantice la protección del medio ambiente.

En este contexto, resulta imperioso que la actividad minera se lleve a cabo incorporando buenas prácticas ambientales y también, que se ocupe de la rehabilitación de los proyectos inactivos, gestionando los pasivos ambientales y priorizando la detección de oportunidades de valorizar el sitio y sus potenciales recursos. Para alcanzar cualquiera de estos objetivos es necesario contar con un conocimiento adecuado del estatus ambiental del sitio de estudio.

Este trabajo propone un procedimiento para el diagnóstico ambiental de sitios mineros que incluye una serie de pasos que permiten sistematizar la toma de datos, facilitar su procesamiento y validar la información generada, optimizando el uso de los recursos.

El procedimiento se inicia con el reconocimiento del sitio mediante un trabajo iterativo de gabinete y campo. En esta etapa se realiza la revisión bibliográfica y búsqueda de antecedentes del sitio de estudio; también se incluye el análisis de imágenes satelitales con *software* específico, lo que constituye una herramienta fundamental para el estudio del espacio intervenido y la identificación de componentes de interés, incluidos pasivos ambientales. Para culminar el procedimiento de reconocimiento del sitio es esencial concretar visitas de campo en las que se valide, complete y actualice la información generada en gabinete y se tomen muestras de ser necesario.

Los resultados obtenidos darán paso a la evaluación de impacto ambiental del sitio, lo que consiste en la identificación, caracterización y valoración de las alteraciones de los factores ambientales, mediante el empleo de instrumentos como listas y matrices. Finalmente, el diagnóstico ambiental se obtiene tras el análisis integral de la información generada y la obtención de conclusiones pertinentes.

Lograr un diagnóstico ambiental del sitio minero mediante la aplicación de esta metodología contribuirá a la toma de decisiones de gestión que impulsen las buenas prácticas ambientales de sitios mineros, activos o inactivos.

Palabras Clave: medio ambiente, diagnóstico, metodología.

ABSTRACT

Societies are increasingly demanding for industrial development to engage with environmentally sound conduct by companies and for the State to act in defense of the population's health and to guarantee environmental protection.

In this context, it is imperative for mining activity to be carried out incorporating the best environmental practices and also, to deal with the rehabilitation of inactive projects, managing environmental liabilities and prioritizing the detection of opportunities to value the site and its potential resources. To achieve any of these objectives, it is necessary to have adequate knowledge of the environmental status of the study site.

This work proposes a procedure for the environmental diagnosis of mining sites that includes a series of steps that allow the systematization of data collection, facilitate its processing and validate the information generated, while optimizing the use of available resources.

The procedure begins with the recognition of the site through an iterative office and field work. In this stage, the bibliographic review and background search of the study site is carried out; this involves the analysis of satellite images with specific software, which constitutes a fundamental tool for the study of the intervened space and the identification of components of interest, including environmental liabilities. To complete the site recognition procedure, visiting the field is essential to validate, complete and update the information generated in the office, or even take samples when necessary.

The results obtained will lead to the evaluation of the environmental impact of the site, which consists of the identification, characterization and assessment of the alterations of environmental factors, through the use of instruments such as lists and matrices. Finally, the environmental diagnosis is reached after a comprehensive analysis of the information generated and the obtaining of pertinent conclusions.

Achieving an environmental diagnosis of the mining site through the application of this methodology will contribute to making management decisions that promote best environmental practices of active or inactive mining sites.

Keywords: environment, diagnosis, methodology.

INTRODUCCIÓN

Los Pasivos Ambientales Mineros (PAM) son aquellos elementos, tales como infraestructuras, depósitos de residuos mineros, cauces perturbados, etc. que, estando en la actualidad en entornos de minas abandonadas o paralizadas, constituyen un riesgo potencial permanente para la salud y seguridad de la población, para la biodiversidad y para el ambiente [1]. En países de la región, varios trabajos han propuesto e implementado metodologías para llevar a cabo la evaluación de PAM de modo tal de permitir la priorización y remediación de los sitios de estudio [2, 3, 4]. También se plantean recomendaciones para efectuar una adecuada gestión sostenible de los recursos mineros, que prevenga la generación de nuevos PAM, tomando en cuenta la realidad legal, institucional y financiera del país [4].

Para la determinación del mejor plan de acción para la rehabilitación ambiental de estos sitios, o para implementar mejores prácticas operativas en proyectos mineros activos, es fundamental conocer el estatus ambiental del sitio de estudio. Para ello, es necesario adquirir datos que permitan generar información lo cual no constituye una tarea sencilla dada la extensión de las áreas, dificultad de acceso, desconocimiento de las actividades realizadas, escasez de registros, entre otros factores. Luego, el procesamiento de los datos adquiridos puede también ser difícil si el análisis no se efectúa de manera eficiente y ordenada.

El presente trabajo surge a partir de estudios efectuados en establecimientos mineros de la provincia de San Luis, donde se observó en un mismo sitio sectores productivos y también inactivos. Por ello, este procedimiento pretende incorporar ambas situaciones, debiendo tener en cuenta las particularidades de cada caso. En definitiva, este trabajo

propone un procedimiento y lineamientos metodológicos para efectuar un diagnóstico ambiental integral de los sitios mineros activos o inactivos. Está diseñado de manera que se logre una construcción del conocimiento del estado ambiental del sitio, en la medida que se van llevando a cabo los pasos propuestos, facilitando la interpretación de los resultados, el análisis de la información y la formulación de conclusiones.

METODOLOGÍA

Para definir la propuesta metodológica que este trabajo plantea se partió de una búsqueda bibliográfica con el fin de registrar información y ejemplos prácticos de cómo se realiza el diagnóstico ambiental de sitios mineros en otros países y regiones.

El análisis de esta información permitió delinear un procedimiento preliminar que fue puesto a prueba con el relevamiento de sitios mineros reales de la provincia de San Luis. Un trabajo iterativo de gabinete y campo permitió optimizar las etapas y tareas que incluye, permitiendo llegar al procedimiento propuesto. El mismo, se encuentra en permanente revisión y cambio, con el fin de actualizarse y adaptarse a los diferentes sitios de estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 presenta el procedimiento para el diagnóstico ambiental de sitios mineros; luego se describen las tareas incluidas en cada paso y etapa.

Tabla 1. Procedimiento para el diagnóstico ambiental de sitios mineros.

Etapas	Paso	Incluye
1. Reconocimiento del sitio	1. Revisión bibliográfica y búsqueda de antecedentes del sitio	a) Descripción general del ambiente b) Descripción general del proyecto minero
	2. Análisis de imágenes satelitales	
	3. Planificación del muestreo	
	4. Relevamiento de campo	a) Visita al sitio para validación de la información b) Toma de muestras
	5. Integración de los datos obtenidos en gabinete y campo	
2. Evaluación de impacto ambiental	6. Identificación de impactos ambientales	a) Lista de control b) Reconocimiento en imágenes satelitales
	7. Valoración de impactos ambientales	a) Matriz de criterios y colores b) Matriz de Gómez Orea
3. Diagnóstico ambiental del sitio	8. Análisis integral de la información	
	9. Formulación de conclusiones	

Etapas 1. Reconocimiento del sitio

Se realiza mediante un trabajo iterativo de gabinete y campo.

Paso 1. Comprende la revisión bibliográfica y búsqueda de antecedentes del sitio de estudio; los aspectos fundamentales que se consideran son:

a) Descripción general del ambiente: detalla la realidad físico-biológica del medio natural y socioeconómico. Los aspectos que se propone incluir son: ubicación geográfica, plano de pertenencia minera y servidumbre afectadas (si lo hubiere), geología y geomorfología, clima, hidrología e hidrogeología, edafología, flora y fauna, paisaje, áreas

naturales protegidas en el área de influencia, centro poblacional más cercano (distancia) y sitios de valor histórico, cultural, arqueológico y paleontológico en el área.

b) Descripción general del proyecto minero: se refiere a los antecedentes del sitio como su historia, tipo de actividad minera, productos y residuos generados, sistema de explotación, etc. Reconocer estas acciones ayuda a describir de forma apropiada el medio natural afectado y a identificar los componentes del proyecto. Entre ellos se incluyen: áreas explotadas a cielo abierto y subterráneas, instalaciones para el procesamiento del mineral, residuos mineros, instalaciones y servicios anexos de la mina y otros componentes asociados [5].

Para facilitar el registro y ordenamiento de los datos se emplean fichas informativas del sitio que pueden ser completadas de manera sistemática. Las fichas deben incluir aspectos como:

- **Identificación del sitio:** nombre, empresa/propietario, ubicación, mineral, etc.
- **Estado y tipo de explotación:** estado (en operación, inactiva, abandonada) desde el año..., tipo (subterránea, cielo abierto), accesibilidad, dimensiones de la explotación, etc.
- **Estado y tipo de planta:** estado (en operación, inactiva, abandonada) desde el año..., tipo (trituration, molienda, corte, etc.), etc.
- **Información ambiental (Ia):** cuenta con estudio de impacto ambiental, cuenta con plan de cierre de mina, fecha última actualización, área afectada, vegetación predominante, cercanía cuerpos de agua, etc.
- **Identificación de riesgos (Ir):** caída en pozos, colapso de taludes, accidentes en cuerpos de agua, accidentes en instalaciones abandonadas, etc.

Las fichas se comienzan a llenar en esta instancia, pero luego se actualizan en los pasos siguientes. En especial, se destaca la validación en campo de los puntos (Ia) e (Ir).

Paso 2. Consiste en analizar imágenes satelitales con *software* específico (por ejemplo, QGIS), constituyendo una herramienta fundamental para conocer el espacio intervenido y la identificación de los componentes previamente mencionados. Mediante el uso del software es posible reconocer en la imagen satelital ciertos componentes y áreas de interés como labores a cielo abierto, escombreras, acopios, diques de colas, infraestructuras, cuerpos de agua, etc. Estos componentes pueden visualizarse como capas individuales o superpuestas.

Además, se considera conveniente identificar las siguientes áreas: **Productiva** (labores y espacios destinados a la producción, incluidos frente de explotación, zona de acopios, clasificación de mineral, etc.); **Improductiva** (labores y antiguos sitios de producción que por razones legales o técnicas no se encuentran en producción); **Minera** (todas las labores a cielo abierto o subterráneas, las instalaciones de residuos de mina, huellas mineras); **Proceso** (toda la infraestructura de la planta de tratamiento como así también, la de residuos de proceso como diques de colas y pilas de lixiviación); **Servicios** (sectores donde se ubican comedores, baños, oficinas, depósitos, talleres o planchadas para mantenimiento de equipos, etc).

Este sistema de organización de la información podría ser adecuado para la mayoría de los casos; no obstante, en función de las características particulares del sitio de estudio podría ser conveniente otro sistema.

Paso 3. En caso de que se establezca la necesidad de realizar muestreo, en esta instancia es fundamental planificar el mismo. Esto significa detallar: el tipo y cantidad de muestras que se tomarán, su ubicación, la cadena de custodia, el procedimiento de muestreo, los materiales e insumos que se llevarán al campo para su preservación y almacenamiento, etc.

Paso 4. El reconocimiento del sitio se completa con visitas de campo en las que se valida, completa y actualiza la información de gabinete. Para ello, se requiere asistir al sitio con las fichas de descripción general del proyecto y los mapas de identificación de componentes y áreas, en formato digital o papel, de acuerdo con los recursos y habilidades del personal. Durante el relevamiento del sitio deben efectuarse correcciones en el material impreso o digital, como así también la toma de fotografías y el registro de todo tipo de datos relevantes mediante notas de texto o audio. Asimismo, debe efectuarse la toma de muestras de ser requerido.

Paso 5. Para concluir con la etapa de reconocimiento del sitio se retorna al gabinete para llevar a cabo la integración de los datos previamente obtenidos. En esta instancia se completan, corrigen y actualizan:

- La descripción general del ambiente (incluyendo fotografías actualizadas).
- Las fichas de descripción general del proyecto.
- Los mapas de componentes y áreas del sitio de estudio.

Etapa 2. Evaluación ambiental del sitio

Los resultados obtenidos en la etapa previa permitirán identificar, caracterizar y valorar las alteraciones de los diferentes elementos o factores ambientales.

Paso 6. Contempla el empleo de una lista de chequeo para la identificación de los impactos ambientales, la cual, debe incluir los factores ambientales típicos y los impactos esperables, por ejemplo, en el factor aire, impacto por polvo, ruido, etc.

También se propone identificar los impactos en las imágenes satelitales dado que, visualizar su ubicación espacial, es de suma utilidad en el proceso de evaluación ambiental.

Paso 7. Consiste en establecer la magnitud de los impactos ambientales potencialmente significativos. En caso de haberse realizado muestreo, aquí se incorporan los resultados de los análisis de laboratorio.

Una primera valoración de los impactos se puede efectuar mediante una matriz de criterios y colores que toma los mismos criterios que propone Gómez Orea (e incorpora la certidumbre) con el fin de simplificar el análisis. Los resultados de la valoración pueden visualizarse fácilmente mediante los códigos y escala colorimétrica que muestra la Tabla 2. Esta matriz constituye una declaración de los impactos ambientales presentes en el sitio, sin pretender dar por sí misma una evaluación final y definitiva del impacto.

Tabla 2. Escala de valoración de la matriz de criterios y colores

Criterio	Escala de valoración				
Carácter (+/-)	X: Indefinido	(+) Positivo			(-) Negativo
Intensidad (I)	X: Indefinido	B: Bajo	M: Medio	A: Alto	MA: Muy Alto
Área de influencia (AI)	X: Indefinido	P: Puntual	L: Local	R: Regional	ER: Extra Regional
Plazo manifestación (PZ)	X: Indefinido	LP: Largo	MP: Mediano	I: Inmediato	
Permanencia efecto (PE)	X: Indefinido	F: Fugaz	T: Temporal	P: Permanente	
Reversibilidad (R)	X: Indefinido	CP: Corto plazo	MP: Mediano Plazo	I: Irreversible	
Sinergia (S)	X: Indefinido	SS: Sin sinergia		MS: Muy sinérgico	
Acumulación (AC)	X: Indefinido	S: Simple		A: Acumulativo	
Rel. causa-efecto (RCE)	X: Indefinido	I: Indirecto		D: Directo	
Regularidad manifiesta (RM)	X: Indefinido	I: Irregular	P: Periódico	C: Continuo	
Recuperabilidad (RE)	X: Indefinido	Re: Recuperable	M: Mitigable	I: Irrecuperable	
Certidumbre (C)	X: Indefinido	I: Improbable	P: Potencial	C: Cierto	
Impacto resultante (IR)	X: Indefinido	B: Bajo	M: Medio	A: Alto	MA: Muy Alto

El procedimiento propone efectuar una segunda valoración de los impactos mediante la utilización de la matriz de Gómez Orea. En ella, se correlaciona el impacto o pasivo ambiental con los componentes del ambiente. La matriz identifica y caracteriza los impactos en las casillas de cruce, considerando una serie de criterios que se incorporan en una función y se genera un índice único denominado importancia del pasivo ambiental (IM) [6].

Las dos matrices propuestas para la valoración de impactos son complementarias. Es recomendable que ambas incorporen un texto explicativo que justifique los criterios y ponderaciones seleccionados. Al finalizar esta etapa se obtiene la valoración de las afectaciones mediante dos instrumentos (matrices) que permiten obtener resultados de forma cualitativa colorimétrica y cuantitativa, respectivamente. Así se logra visualizar los impactos más relevantes y contribuir a la toma de decisiones en cuanto a la priorización de su gestión.

Etapa 3. Diagnóstico ambiental del sitio

Paso 8. Consiste en el análisis integral de la información generada. Este proceso y sus resultados van a depender del criterio y la experiencia del equipo técnico que realice el diagnóstico. La aplicación de este procedimiento pretende facilitar el análisis, ya que permite contar con información ordenada y pertinente, además de un conocimiento del estatus ambiental del sitio que se ha ido incrementando paulatinamente, paso tras paso.

Paso 9. Según las particularidades del sitio de estudio y el objetivo del diagnóstico, los especialistas focalizarán los resultados en los aspectos de interés. Sin embargo, de manera general, se propone formular conclusiones sobre: estatus ambiental general del sitio, principales impactos ambientales y PAM detectados, priorización de gestión de PAM, residuos mineros presentes y residuos mineros con posibilidad de reaprovechamiento, mejores prácticas ambientales que pueden emplearse en sitios operativos y propuesta de un plan de acción conceptual para la gestión ambiental del sitio.

De manera específica, deberán formularse conclusiones pertinentes a las particularidades del caso de estudio.

CONCLUSIÓN

Este procedimiento para el diagnóstico ambiental de sitios mineros constituye una herramienta útil para la obtención y clasificación de información, análisis y evaluación de los impactos en los distintos factores ambientales. En función de los resultados es posible determinar una valoración de las afectaciones en el sitio de estudio y, en consecuencia, establecer priorizaciones para su gestión.

Por último, es preciso mencionar que este procedimiento se encuentra en permanente transformación. Fue diseñado con la intención de que sea general y adecuado a la mayoría de los casos, pero pensado para que pueda modificarse y adaptarse según las particularidades de cada sitio de estudio, principalmente teniendo en cuenta las diferencias que pueden encontrarse en cuanto a impacto ambiental en sitios activos y a PAM en sitios inactivos.

REFERENCIAS

1. F. Guzmán Martínez, J. Arranz González, L. Smoll, L. Collahuazo, E. Calderón, O. Otero, y F. Arceo y Cabrilla, ASGMI (Grupo de Expertos en Pasivos Ambientales Mineros). "Pasivos ambientales mineros - Manual para el inventario de minas abandonadas o paralizadas". 2020.

2. A. Oblasser. "Estudio sobre lineamientos, incentivos y regulación para el manejo de los Pasivos Ambientales Mineros (PAM), incluyendo cierre de faenas mineras: Bolivia (Estado Plurinacional de), Chile, Colombia y el Perú". Serie Medio Ambiente y Desarrollo N° 163. Cepal. 2016.
3. G. Zamora Echenique G, J. Lanza Ferrufino, J. Arranz González J. "Metodología para la identificación y evaluación de riesgos de pasivos ambientales mineros con fines de priorización para su remediación". Revista de Medio Ambiente y Minería. 5,31-43. 2018.
4. M. Chappuis. "Remediación y activación de pasivos ambientales mineros (PAM) en el Perú." Serie Medio Ambiente y Desarrollo N° 168. Cepal. 2020.
5. Subsecretaría de Política Minera. Secretaría de Minería de Nación. Ministerio de Desarrollo Productivo. "Lineamientos Generales para el Cierre de Minas con Garantías Financieras en la República Argentina". IF-2021-45398196-APN-SM#MDP. 2021.
6. C.A. García Ubaque, M.C. García Vaca y C.F. Agudelo Rodríguez. "Evaluación y diagnóstico de pasivos ambientales mineros en la Cantera Villa Gloria en la localidad de Ciudad Bolívar, Bogotá DC". Tecnura, 18(42), 90-102. 2014.

SÍNTESIS MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL DE LiMO_2 A PARTIR DEL MATERIAL ACTIVO DE CÁTODOS DE BATERÍAS DE ION-Li AGOTADAS

SYNTHESIS SOL-GEL OF LiMO_2 FROM THE ACTIVE MATERIAL OF CATHODES OF SPENT Li-ION BATTERIES

Pinna, E.G.^{1*}, Esquivel, M.^{2,3}, Rodriguez M.H.¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Mendoza, Argentina (CP M5500).

²Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Avenida Bustillo km 9,5, Bariloche, Argentina (CP 8400).

³UNCo-Bariloche, Quintral 1250, Bariloche, Argentina (CP 8400).

*egpinna@gmail.com

RESUMEN

Las baterías ion-Li en desuso (LIBs) son residuos con gran cantidad de metales valiosos, lo cual las convierte en un potencial recurso metalífero. En este trabajo se realizó un estudio preliminar de re-síntesis del óxido mixto de litio del tipo LiMO_2 (M: Mn, Co, y/o Ni) desde soluciones con metales recuperados desde LIBs. El proceso de revalorización consta de dos etapas, en la primera, se realiza la disolución ácida del material activo de los cátodos de LIBs con ácido acético en medio reductor. En una segunda etapa, se parte desde los lixiviados de la etapa anterior y se le adiciona un agente polimerizante para formar un "sol". Luego, por condensación y gelificación se llega a obtener un "gel" que se seca en estufa para obtener el sólido precursor de la síntesis. Las calcinaciones del precursor se realizaron en un rango de temperaturas entre 500 y 800 °C, durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y espectrofotometría de llama. Los resultados mostraron que es factible obtener LiMO_2 , con buenas características físicoquímicas, a partir del reciclado del contenido catódico de las LIBs.

Palabras Clave: LIBs, LiMO_2 , síntesis sol-gel.

ABSTRACT

Spent Li-ion batteries (LIBs) are residue with a large amount of valuable metals, which makes them a potential metalliferous resource. This work, a preliminary study was carried out on the re-synthesis of mixed lithium oxide of the LiMO_2 type (M: Mn, Co, and/or Ni) from solutions with metals recovered from LIBs. The revaluation process consists of two stages. In the first stage, the acid dissolution of the LIBs cathode active material is carried out with acetic acid in a reducing medium. In a second stage, with the leachate from the previous stage was started, and a polymerizing agent to form a "sol" was added. Then, by condensation and gelation, a "gel" that is dried in an oven to obtain the solid precursor of synthesis was obtained. The precursor calcinations were carried out in a temperature range of 500-800°C, for 4 h and with a heating rate of 3°C/min. The reactants and products by X-ray diffraction, X-ray fluorescence and flame spectrophotometry were characterized. The results showed that it is feasible to obtain LiMO_2 , with good physical-chemical characteristics, from the recycling of the cathodic content of LIBs.

Keywords: LIBs, LiMO_2 , sol-gel synthesis.

INTRODUCCIÓN

El acelerado desarrollo tecnológico en la fabricación de dispositivos electrónicos portátiles conlleva a un incremento en el reemplazo y descarte de éstos. Aunque los desechos electrónicos sólo representan entre el 3 y 5% del total de los residuos sólidos urbanos generados, su variedad y contenido de metales valiosos son mayores que las otras formas de desechos urbanos, por lo que se los suele denominar "mina urbana". Dentro de los residuos electrónicos, los equipos portátiles poseen baterías del tipo ion-Li que generalmente tienen una gran cantidad de metales valiosos (Li, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Cu) y compuestos orgánicos, estos materiales son peligrosos para el ambiente y la salud de las personas. Es por ello, que varios investigadores han estudiado distintas vías para el reciclaje de estos dispositivos, entre los procesos más estudiados se destacan los hidro y biohidrometalúrgicos. En donde generalmente, se llega a obtener como producto final sales de los metales contenidos en los cátodos, con la desventaja de tener que prever un mercado para estas sales y garantizar que no se genere un problema ambiental por la acumulación de los mismos [1-3].

Otra opción, recientemente investigada, es el empleo de los filtrados para fabricar nuevamente el LiMO_2 a través del método de síntesis sol-gel. Este método puede evitar los complejos procedimientos de ajuste gradual del pH y de precipitación química selectiva para obtener las sales precursoras, mientras se minimizan los productos secundarios y la generación de contaminación durante el proceso de reciclaje. Gao y col. [4] sintetizaron, por medio del método sol-gel, un óxido mixto de litio a partir de una solución proveniente de la lixiviación ácida de cátodos de LIBs con ácido málico, empleando como agente reductor ácido ascórbico. El rendimiento electroquímico del material sintetizado, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, mostró muy buena carga inicial y capacidad de descarga.

Generalmente, el método sol-gel consiste en disolver los reactivos en agua destilada para formar una solución uniforme, a la que luego, se le adiciona un agente complejante para formar un sol (distribución estable de partículas coloidales en un líquido, con un tamaño de partícula de 1 nm a 1 μm). Luego, se calienta y seca para formar un gel (red sólida tridimensional interconectada, expandida a través de un medio líquido) y, finalmente, se sintetiza el producto de interés por tratamiento térmico. En este método, la relación estequiométrica de los componentes de la materia prima se controla con precisión y se mezcla uniformemente, lo que conduce a la formación de materiales con propiedades morfológicas tales como: gran área específica, mayor distribución y volumen de poro y alta cristalinidad, comparándolos con los materiales sintetizados por otros métodos [5]. Por lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se propone valorizar los metales contenidos en los cátodos de las LIBs por medio de la re-síntesis del óxido mixto de litio del tipo LiMO_2 . Para lo cual se aplicará un proceso de síntesis mediante el método sol-gel, partiendo de los lixiviados obtenidos del tratamiento de los cátodos provenientes de LIBs, con ácido acético en medio reductor (H_2O_2).

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Reactivos

Los reactivos empleados fueron: filtrados obtenidos de la disolución con ácido acético del material activo de cátodos recolectados de LIBs, peróxido de hidrógeno marca

Biopack ACS, 30% m/v, glucosa anhidra marca Biopack ACS, 98,9%, carbonato de litio marca Biopack ACS, 99% y cloruro de cobalto hexahidratado marca Dalton ASC, 98,9% y agua bidestilada.

Obtención de la muestra

Para la obtención de la muestra se partió de un lote de 1.000 LIBs provenientes de teléfonos celulares; las mismas fueron proporcionadas por el municipio de Godoy Cruz, provincia de Mendoza. En una primera etapa, como se muestra en el esquema de la Figura 1, se realizó la apertura y descarga de las LIBs. Luego, se separaron los electrodos y circuitos. Posteriormente, el material activo del electrodo positivo fue separado, lavado y calcinado.

El sólido obtenido se lixivió durante 60 minutos a 80 °C con ácido acético 0,6 M y peróxido de hidrógeno 5% v/v, obteniéndose una disolución del Li y Co del 99%. Para su posterior empleo como materia prima en la síntesis se caracterizó para determinar la composición y concentración de los metales presentes. A partir de estos resultados, presentados en la Tabla 1 sección resultados, se estableció la necesidad de adicionar Li^+ y Co^{2+} para obtener una relación molar de 1,5:1 de dichos metales.

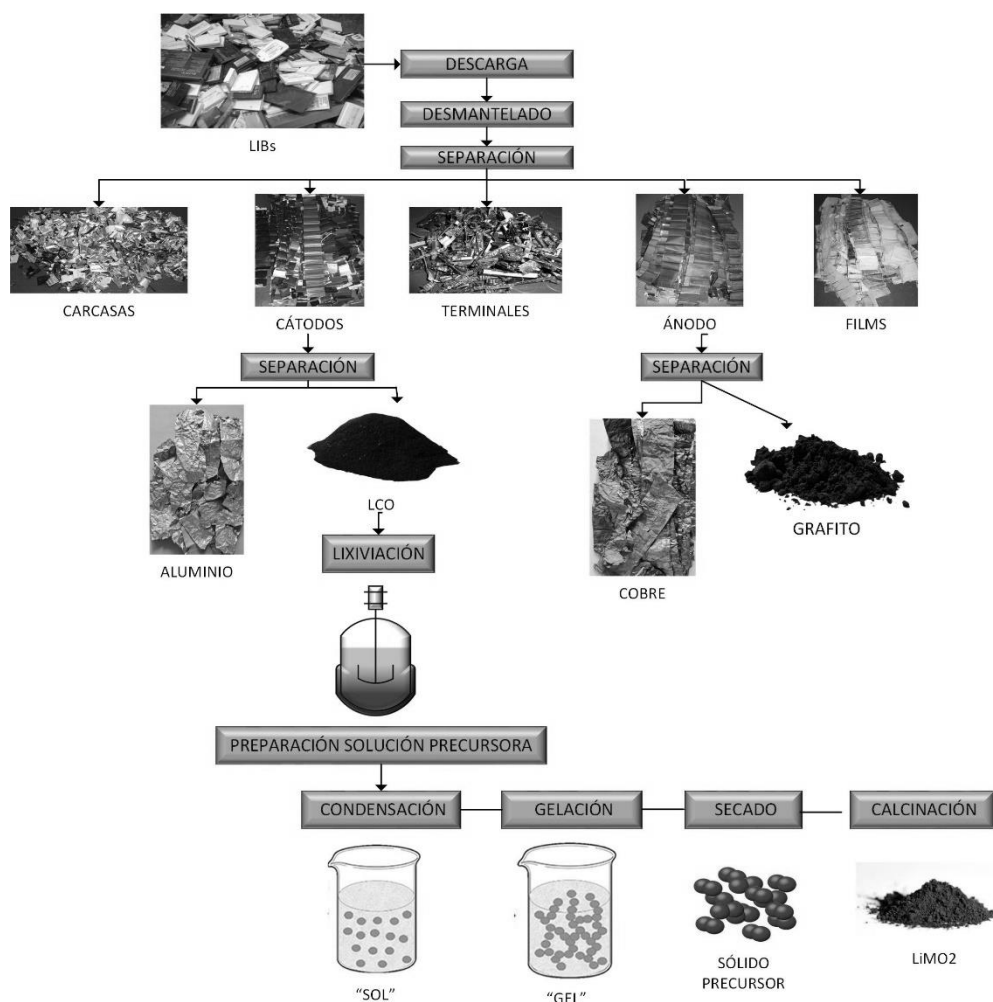


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso completo de recuperación y síntesis.

Síntesis Sol-gel

Se partió desde los lixiviados acondicionados en la etapa de preparación de muestra y se añadió glucosa anhidra hasta lograr una relación molar con los metales de 2:1. Después, se agitó y ajustó el pH a 6 con una solución de NaOH 30% m/v. La solución resultante se llevó al rotoevaporador a 80°C hasta la formación de un gel. Posteriormente, el gel obtenido se llevó a estufa durante 24 horas a 120°C para obtener el sólido precursor. Por último, el sólido precursor se llevó a calcinación en mufla a diferentes temperaturas comprendidas entre 500°C y 800°C. Todas las calcinaciones se realizaron durante 4 horas y con una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

Técnicas de caracterización

Las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fueron: difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro Rigaku D-Max III C, fluorescencia de rayos-X (FRX) mediante un equipo Shimadzu EDX 7000 y espectrofotometría de llama con un espectrofotómetro de Llama Crudo Caamaño Modelo Ionometer.

RESULTADOS

Los resultados del análisis elemental mediante FRX y EAS del lixiviado se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental del lixiviado.

ELEMENTOS	Li	Co	Mn	Ni
ppm	69	510	15	9

La caracterización mediante DRX de los sólidos obtenidos se presenta en la Figura 2. Las líneas de difracción nos indican que se sintetizó óxido mixto de litio, LiCoO_2 (ICCD 01-077-1370), con una estructura hexagonal y laminar con un grupo espacial R-3m a partir de los lixiviados provenientes de las LIBs. Además, se detectaron líneas de difracción correspondientes a la formación de Co_3O_4 (ICCD 01-076-1802) las cuales van disminuyendo levemente su intensidad con el incremento de la temperatura. Esto nos indicaría que el incremento de la temperatura en las condiciones estudiadas favorece la síntesis del óxido mixto.

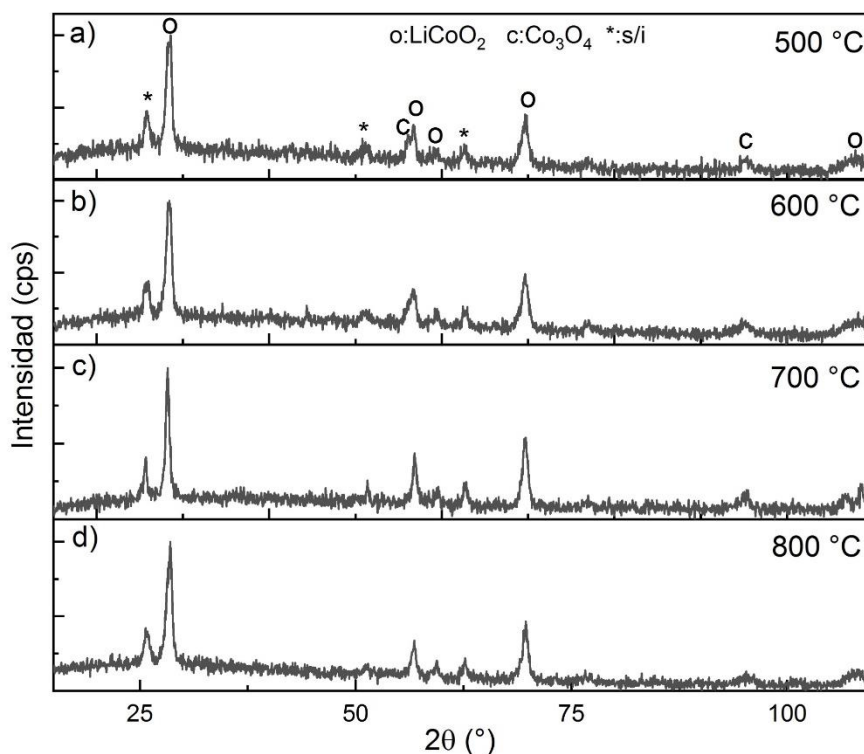


Figura 2. Difractogramas de los sólidos sintetizados.

Los sólidos sintetizados fueron lavados con agua destilada y, luego, se analizó el contenido de litio en la fase líquida mediante fotometría de llama. Este análisis se realizó para determinar la cantidad de litio que quedó sin formar parte del óxido mixto, teniendo en cuenta que esta estructura es insoluble en agua, los resultados se presentan en la Figura 3.

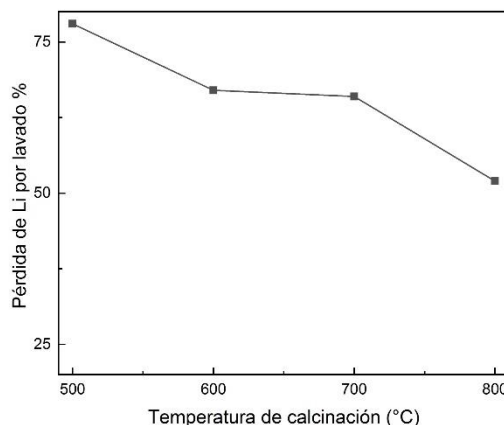


Figura 3. Pérdida de litio por lavado de los sólidos sintetizados expresado en porcentaje.

Los resultados presentados en la Figura 3 indicarían que al incrementar la temperatura de calcinación mejora la intercalación del litio en la estructura LiMO_2 ya que se determinó un menor porcentaje de pérdida de Li en los lavados. Este estudio se complementará a futuro con un análisis composicional de los sólidos sintetizados.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares obtenidos muestran que es factible la obtención de LiCoO_2 con una estructura hexagonal y laminar con un grupo espacial R-3m a partir de los

lixiviados provenientes de LIBs. A partir de estos resultados, se planea como perspectivas futuras optimizar las variables operativas de síntesis, ampliar el rango de temperaturas de calcinación y probar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados.

REFERENCIAS

1. S. Shaikh, K. Thomas, S. Zuhair. "An exploratory study of e-waste creation and disposal: Upstream considerations". *Resources Conservation and Recycling*. 155, 104662. 2020.
2. X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao, Z. Sun. "Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery". *Engineering Journal*. 4 (3), 361-370. 2018.
3. E.G. Pinna, N. Toro, S. Gallegos, M.H. Rodriguez. "A novel recycling route for spent Li-ion batteries". *Materials*. 15(1), 44. 2022.
4. R. Gao, C. Sun, T. Zhou, L. Zhuang, H. Xie. "Recycling of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ material from spent lithium-ion batteries using mixed organic acid leaching and sol-gel method". *Chemistry Selectivity*. 5, 6482-6490. 2020.
5. A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf. "The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis". *Materials Horizons Journal*. 3, 91. 2016.

RESÍNTESIS MEDIANTE MÉTODO CERÁMICO DE LiMO₂ A PARTIR DE BATERÍAS DE ION-Li AGOTADAS

RESYNTHESIS BY CERAMIC METHOD OF LiMO₂ FROM SPENT Li-ION BATTERIES

Pinna, E.G.^{1*}, Esquivel M.^{2,3}, Rodriguez M.H.¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Mendoza, Argentina (CP M5500).

²Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Avenida Bustillo km 9,5, Bariloche, Argentina (CP 8400).

³UNCo-Bariloche, Quintral 1250, Bariloche, Argentina (CP 8400).

*egpinna@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudió una vía destinada a re-sintetizar el óxido mixto de litio del tipo LiMO₂ (M: Mn, Co, y/o Ni) desde baterías ion-Li en desuso (LIBs) con la finalidad reciclar los componentes de las mismas. El proceso de síntesis se realizó mediante método cerámico empleando como materias primas oxalato de cobalto (II) y carbonato de litio recuperado a partir de cátodos de LIBs, ambos, obtenidos por el grupo de investigación en trabajos anteriores. Durante la síntesis se realizaron las calcinaciones en mufla a diferentes temperaturas comprendidas entre 500 y 700°C. Las calcinaciones se realizaron a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, manteniendo constante la temperatura durante 4 horas. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y espectrofotometría de llama. Los resultados obtenidos mostraron que es viable obtener LiCoO₂ por el método cerámico con buenas características físicoquímicas, esto indicaría que es posible utilizar este sólido re-sintetizado, en la fabricación de cátodos de nuevas baterías ion-litio.

Palabras Clave: LIBs, LiMO₂, síntesis, método cerámico.

ABSTRACT

This work, we studied to re-synthesis mixed lithium oxide of the LiMO₂ type (M: Mn, Co, and/or Ni) from spent Li-ion batteries in order to recycle the components of the batteries same. The synthesis process was carried out using the ceramic method using cobalt (II) oxalate and lithium carbonate recovered from LIBs cathodes as raw materials, both obtained in previous works of the research group. During the synthesis, muffle calcinations were carried out at different temperatures between 500 and 700°C. The calcinations were carried out at a heating rate of 3°C/min, keeping the temperature constant for 4 hours. The reactants and products by X-ray diffraction, X-ray fluorescence and flame spectrophotometry were characterized. The results obtained showed that it is feasible to obtain LiCoO₂ by the ceramic method with good physicochemical characteristics, this would indicate the possibility of using this re-synthesized solid in the manufacture of cathodes for new Li-ion batteries.

Keywords: LIBs, LiMO₂, synthesis, ceramic method.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) se han convertido en parte importante de la vida diaria. Conjuntamente, han presentado un importante desarrollo tecnológico en un corto periodo de tiempo, lo cual ha generado un incremento en la velocidad de reemplazo y descarte de los mismos. Según un informe del *The Global E-waste Monitor* (Observatorio Mundial de Residuos Electrónicos) en el año 2019, se generaron 56 millones de toneladas de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) a nivel mundial, el equivalente a 7,3 kilogramos anuales por habitante (kg/hab). La Argentina no es ajena a esta problemática, tanto respecto al consumo como al descarte de AEE, los que han incrementado significativamente en los últimos años. Se calcula que en el año 2019 se generaron 465 mil toneladas de RAEE, alrededor de 10,3 kg/hab. Al mismo tiempo, se estima que, en el país, la gestión formal de los RAEE sólo alcanza al 3% del total de lo que se genera [1]. Dentro de los AEE se encuentran los equipos electrónicos portátiles, este tipo de aparatos requieren pilas o baterías para funcionar. Uno de los dispositivos de reserva de carga más empleado en los últimos años son las baterías del tipo ion-Li cuya vida útil promedio es de 1,5 años [2]. En este sentido, el reciclado de los metales contenidos en las baterías ion-Li en desuso (LIBs) es muy importante tanto desde el punto de vista ambiental como económico, ya que reutilizar estos metales disminuiría considerablemente los costos de fabricación de los cátodos de las baterías de ion-Li, sin tener que recurrir a otros materiales activos de menor performance o a la obtención mediante sus fuentes naturales a través de minería tradicional. Es así, que en los últimos años numerosos grupos de investigación [3] se han dedicado a estudiar vías para la extracción y recuperación de los metales contenidos en las LIBs mediante diferentes métodos metalúrgicos, tales como los hidro, piro y electrometalúrgicos [4].

El método cerámico consiste en una reacción en estado sólido, debido a su simplicidad es una de las vías de síntesis, tradicionalmente, más empleadas. Esta vía, inicia con una mezcla de los precursores sólidos, generalmente los más empleados son óxidos, carbonatos o nitratos de los metales de interés. A continuación, dicha mezcla es sometida a un tratamiento térmico a fin de completar la reacción entre ambos sólidos [5]. Liang y col., [6] sintetizaron LiCoO_2 mediante el método cerámico partiendo de hidróxido de cobalto e hidróxido de litio o carbonato de litio. Las pruebas de ciclos de carga y descarga del LiCoO_2 preparado a 750°C y 2 h de calcinación mostraron una capacidad de descarga de $98,3 \text{ Ma h g}^{-1}$ y capacidad de retención de 80,7% tras 50 ciclos a 1 C.

Por lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se realizó un estudio preliminar de la síntesis mediante método cerámico del óxido mixto de litio del tipo LiMO_2 . Para lo cual, se emplearán como sólidos precursores las sales recuperadas mediante precipitación química de los metales disueltos mediante lixiviación ácida de los cátodos de baterías ion-Li en desuso.

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Reactivos

Los reactivos empleados fueron: oxalato de cobalto (II) dihidratado y carbonato de litio ambos sólidos se sintetizaron a partir de lixiviados de cátodos de LIBs.

Obtención de la muestra

Las muestras se obtuvieron desde un lote de 1000 LIBs provenientes de teléfonos celulares; las mismas fueron proporcionadas por el municipio de Godoy Cruz, provincia de Mendoza. En una primera etapa, Figura 1, se realizó la apertura y descarga de las LIBs.

Luego, se separaron los electrodos y circuitos. Posteriormente, el material activo del electrodo positivo fue separado, lavado y calcinado. El sólido obtenido se lixivió durante 60 minutos a 80°C con ácido acético 0,6 M y peróxido de hidrógeno 5% v/v obteniéndose una disolución del Li y Co del 99%. Luego, se realizó la precipitación química del cobalto en solución como oxalato de cobalto mediante la adición de ácido oxálico. Para obtener la precipitación química del carbonato de litio, una vez filtrada la solución, ésta se concentró mediante evaporación hasta obtener una concentración de litio de 10 g/L y, posteriormente, se ajustó el pH entre 13 y 14. Luego, se burbujeó CO₂(g) en la solución acuosa conteniendo litio hasta que el pH cayó a 6,5 y, después, se calentó a 95°C la solución durante 20 minutos (Figura 1) para obtener el carbonato de litio.

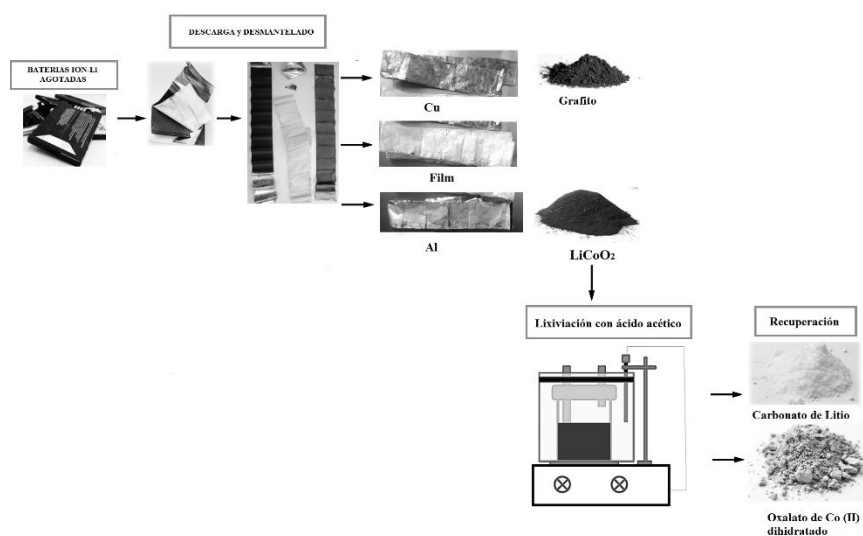


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso obtención de los sólidos empleados como precursores de la síntesis de LiMO₂.

Síntesis mediante método cerámico

Primero, se calcinó a 300°C durante 6 horas el oxalato de cobalto (II) dihidratado para obtener el óxido de cobalto. Durante estos ensayos de calcinación se observó el cambio de tonalidad en el sólido, de rosa a negro y, mediante caracterización por DRX se determinó la formación de la estructura Co₃O₄.

El Co₃O₄ obtenido se mezcló con el carbonato de litio, en una relación Li/Co 1,5:1. La mezcla se realizó en forma manual durante 15 minutos, usando un mortero de ágata. Luego, se llevó a estufa a 120°C durante 24 horas.

Por último, el sólido precursor se calcinó en mufla a diferentes temperaturas, comprendidas entre 500 y 700°C. Estas se realizaron a una velocidad de calentamiento de 3°C/min durante 4 horas de calcinación.

Técnicas de caracterización

Las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fueron: difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Rigaku D-Max III C, fluorescencia de rayos-X (FRX) mediante un equipo Shimadzu EDX 7000 y espectrofotometría de llama usando un espectrofotómetro de Llama Crudo Caamaño Modelo Ionometer.

RESULTADOS

Los resultados del análisis mediante DRX de los sólidos precursores se presentan en la Figura 2. En ésta pueden apreciarse las líneas de difracción correspondientes al oxalato de cobalto (II) dihidratado (JCPDS 014-0741) y del carbonato de litio (ICDD 01-083-1454).

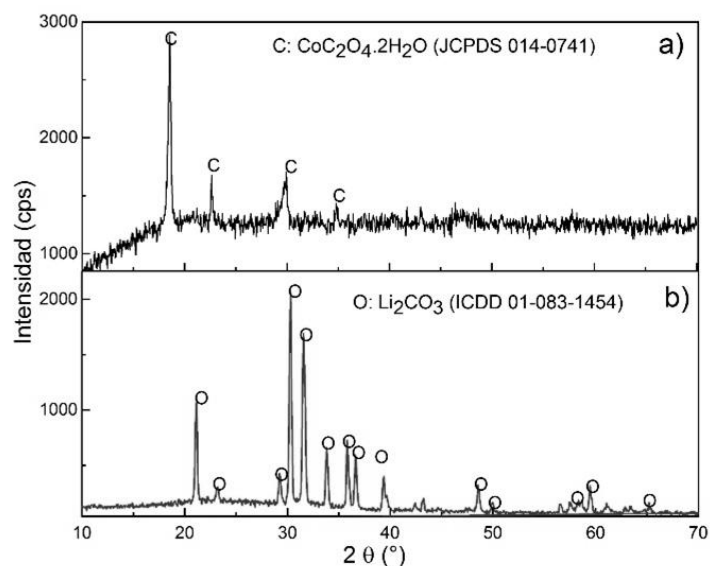


Figura 2. Difractogramas de los sólidos precursores empleados.

La caracterización de los sólidos sintetizados mediante DRX se presenta en la Figura 3. Las líneas de difracción nos indican que se sintetizó óxido mixto de litio, LiCoO₂ (ICCD 01-077-1370), con una estructura hexagonal y laminar con un grupo espacial R-3m a partir de los sólidos recuperados desde lixiviados provenientes de LIBs. Además, se detectaron líneas de difracción correspondientes a Co₃O₄ (ICCD 01-076-1802) pertenecientes al precursor, las cuales van disminuyendo levemente su intensidad con el incremento de la temperatura. Esto nos indicaría que el aumento de la temperatura favorece la síntesis del óxido mixto, por lo cual se proyecta estudiar mayores temperaturas de calcinación en estudios futuros.

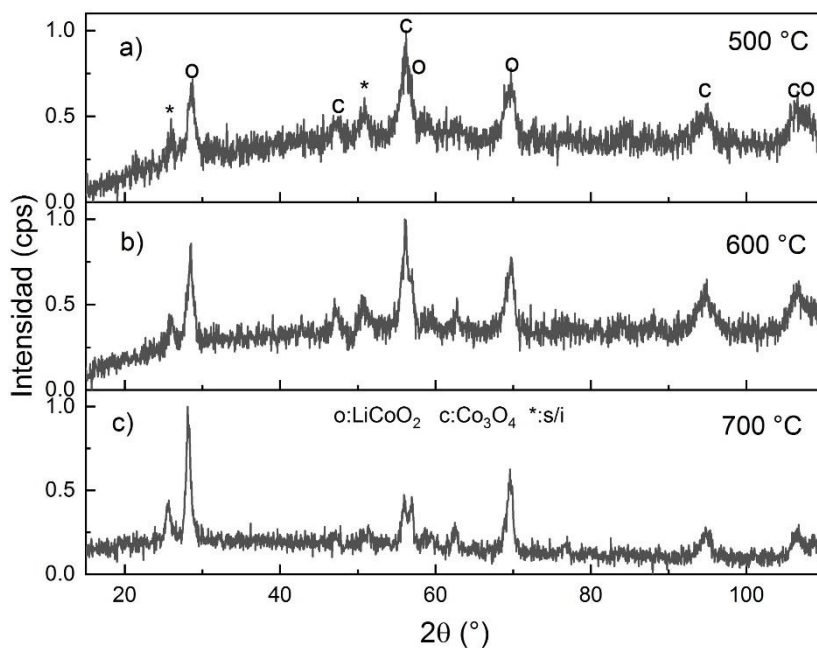


Figura 3. Difractogramas de los sólidos sintetizados.

Los sólidos sintetizados fueron lavados con agua destilada, luego, se analizó el contenido de litio en el líquido de lavado, mediante fotometría de llama. Este análisis se realizó para determinar la cantidad de litio que quedó sin reaccionar, teniendo en cuenta que la estructura del óxido mixto es insoluble en agua. Estos resultados se presentan en la Figura 4.

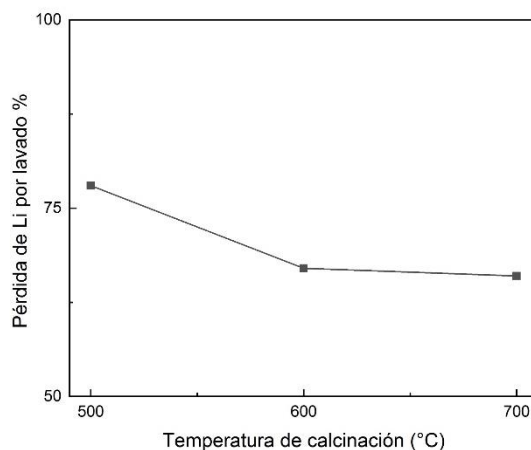


Figura 4. Pérdida de litio por lavado de los sólidos sintetizados expresado en porcentaje.

Los resultados presentados en la Figura 4 indicarían que al incrementar la temperatura de calcinación mejora la intercalación del litio en la estructura LiMO_2 por lo cual se determinó menor % de pérdida de Li en los lavados. Este estudio se complementará a futuro con análisis composicional de los sólidos sintetizados.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares obtenidos revelan la viabilidad de obtener LiCoO_2 con una estructura hexagonal y laminar con un grupo espacial R-3m, a partir de los sólidos recuperados mediante precipitación química de los lixiviados provenientes de LIBs. Desde estos resultados, se planea como perspectivas futuras optimizar las variables operativas de síntesis, modificar la velocidad de calentamiento, ampliar el rango de temperaturas de calcinación y, luego, probar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados.

REFERENCIAS

1. S. Shaikh, K. Thomas, S. Zuhair. "An exploratory study of e-waste creation and disposal: Upstream considerations". *Resources, Conservation and Recycling*. 155, 104662. 2020.
2. X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao, Z. Sun. "Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery". *Engineering Journal*. 4 (3), 361-370. 2018.
3. R. Rautela, B.R. Yadav, S. Kumar. "A review on technologies for recovery of metals from waste lithium-ion batteries". *Journal of Power Sources*. 580, 233428. 2023.
4. E.G. Pinna, N. Toro, S. Gallegos, M.H. Rodriguez. "A novel recycling route for spent Li-ion batteries". *Materials*. 15(1), 44. 2022.

5. V. Subramanian, C.L. Chen, H.S. Chou, G.T.K. Fey. "Microwave-assisted solid-state synthesis of LiCoO_2 and its electrochemical properties as a cathode material for lithium batteries". *Journal of Materials Chemistry*. 11, 3348-3353. 2001.
6. R. Liang, S. Yonezawa, J.H. Kim, T. Inoue. "Low-temperature synthesis of LiCoO_2 with eutectic of lithium precursors via the solid-state reaction method". *Journal of Asian Ceramic Societies*. 6:4, 332-341. 2018.

ADSORPTION OF α -AMYLASE *A.ORYZAE* ON COMPOSITE MATERIAL (HYDROXYAPATITE AND CELLULOSE, EXTRACTED FROM WASTE OF SUGARCANE BAGASSE). APPLICATION IN STARCH HYDROLYSIS.

ADSORCIÓN DE α -AMILASA *A.ORYZAE* SOBRE MATERIAL COMPUESTO (HIDROXIAPATITA Y CELULOSA, EXTRAIDA A PARTIR DE RESIDUO DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR). APLICACIÓN EN HIDRÓLISIS DEL ALMIDÓN

Juan Rodríguez¹, Fernando Soria¹, Carla Heredia¹ and Yesica Choque¹

¹Facultad de Ciencias Exactas-Universidad Nacional de Salta - INIQUI - CP: 4400, Argentina.
Jrodriguez@unsa.edu.ar

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) is a calcium phosphate mineral that makes up approximately 65% of bone, it is also found as part of metamorphic rocks. The synthesis of hydroxyapatite mineral, the preparation of nanocellulose, obtained of sugarcane bagasse residue, and the obtaining of nanomaterial composed of nanocellulose-hydroxyapatite (Cel-HA) to immobilize α -amylase from *Aspergillus oryzae* (*A. oryzae*) by adsorption was studied. This enzyme has greater thermal stability compared to amylase of bacterial origin and is important at industrial level because it is used to obtain glucose or fructose syrups from corn starch.

The immobilization process can be carried out by joining the enzyme to an organic or an inorganic substance or both. The main advantages of the immobilization are: the recovery of the enzyme, increased thermal stability and the reuse of the catalyst.

In order to prepare nanocellulose, an acid hydrolysis ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{HNO}_3$) of the bagasse and subsequently an alkaline treatment with NaOH were carried out. A basic solution of nanocellulose was prepared by incorporating solutions of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as calcium and phosphorus precursors, to obtain the nanomaterial Cel-HA. Three supports were obtained: M1 (70% Cel-30% HA), M2 (54% Cel-46% HA) and M3 (30% Cel-70% HA) by regulating the amount of HA deposited on the nanocellulose. These composite nanomaterials, characterized by IR and SEM, were used to immobilize α -amylase *A. oryzae* of commercial origin.

The variables selected to characterized immobilized derivatives were: retained activity and reuse of the immobilized derivative.

The activity ($\eta\text{kat} / \text{mg}$ support, according to the International System of Units) of the immobilized derivatives was determined by the DNS method, using starch as substrate. The enzyme was immobilized in Cellulose, HA, M1, M2 and M3, resulting in 0.312, 0.232, 0.327, 0.459 and 0.447 $\eta\text{kat mg}^{-1}$ support, respectively. On the other hand, it was observed that the immobilized enzyme increased its thermal stability.

Keywords: hidroxiapatite, cellulose, adsorption, immobilization, α -amylase.

RESUMEN

La hidroxiapatita (HA) es un mineral de fosfato de calcio que componen aproximadamente el 65% del hueso, además se la encuentra formando parte de rocas metamórficas. Se estudió la síntesis del mineral hidroxiapatita, la preparación de nanocelulosa, obtenida del bagazo de caña de azúcar, y la obtención de nanomaterial compuesto por nanocelulosa-hidroxiapatita (Cel-HA) para inmovilizar por adsorción α -amilasa *A. oryzae*. Esta enzima es importante a nivel industrial porque se utiliza para obtener jarabes de glucosa o fructosa a partir del almidón de maíz.

Después de la reacción, en forma soluble (una sola fase), la enzima conserva actividad que contamina el producto y su purificación puede implicar un costo adicional, por lo que no se puede reutilizar y generalmente se desecha.

El proceso de inmovilización puede llevarse a cabo uniendo la enzima a un soporte orgánico o inorgánico o ambas. Las principales ventajas de la inmovilización son: la recuperación de la enzima, el aumento de la estabilidad térmica y la reutilización del catalizador.

Para preparar la nanocelulosa se realizó una hidrólisis ácida ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$) del bagazo y posteriormente un tratamiento alcalino con NaOH. Se preparó una solución básica de nanocelulosa incorporando soluciones de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como precursores de calcio y fósforo, para obtener el nanomaterial Cel-HA. Se obtuvieron tres soportes: M1 (70% Cel-30% HA), M2 (54% Cel-46% HA) y M3 (30% Cel-70% HA) mediante la regulación de la cantidad de HA depositada sobre la nanocelulosa. Estos nanomateriales compuestos, caracterizados por IR y SEM, se utilizaron para inmovilizar α -amilasa *A. oryzae* de origen comercial.

Las variables seleccionadas para caracterizar los derivados inmovilizados fueron: actividad retenida y reutilización del derivado inmovilizado.

La actividad ($\eta\text{kat}/\text{mg}$ soporte) de los derivados inmovilizados se determinó por el método DNS, utilizando almidón como sustrato. La enzima se inmovilizó en Celulosa, HA, M1, M2 y M3, dando como resultado 0,312; 0,232; 0,327; 0,459 y 0,447 $\eta\text{kat mg}^{-1}$ de soporte, respectivamente. Por otro lado, se observó que la enzima inmovilizada aumentó su estabilidad térmica.

Palabras clave: hidroxiapatita, celulosa, adsorción, inmovilización, α -amilasa.

INTRODUCTION

The cost of an enzyme, in a soluble form (a single phase), is a determining factor for its use in a technological process. After the reaction the enzyme retains activity that contaminates the product and its purification may involve an extra cost, so, it cannot be reused and is generally discarded.

The immobilization process can be carried out by joining the enzyme to an organic or an inorganic substance or both. The main advantages of the immobilization are: the recovery of the enzyme, increased thermal stability and the reuse of the catalyst [1].

Inorganic-organic composite materials are increasingly important for industry, because of their extraordinary properties, that arise from the synergy among the properties of the components.

There are several routes for these materials, but probably the most prominent one is the incorporation of inorganic building blocks in organic polymers. These materials have gained much interest due to the remarkable change in mechanical, thermal [2-3], electrical and magnetic [4] properties when compared to pure organic polymers.

The objective of the present work was to study the preparation of a compound nanomaterial: nanocellulose-hydroxyapatite (Cel-HA) obtained from a nanocellulose

extracted from sugarcane bagasse and mixed with $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as calcium precursors and match. The chemical structure of HA makes it very attractive as a support to immobilize biomolecules. Sugarcane bagasse, waste obtained as a result of sugarcane milling, is a highly available product in the region, and it is used mainly for energy self-sufficiency in industry and as a traditional derivative, ethanol.

This nanomaterial (Cel-HA), was used to immobilize by adsorption α -amylase *A. oryzae* of commercial origin. This enzyme is important at the industrial level since it is used to obtain glucose or fructose syrups from corn starch.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Bagasse of sugarcane (provided by Ledesma Company, Jujuy-Arengtina). α -amylase *A. oryzae* was from SIGMA (St. Louis, MO, USA). Soluble starch was Mallinckrodt, dinitrosalicylic acid (Morton Thiokol Inc.-Alfa Catalog Chemicals). All other reagents were of analytical grade.

Enzyme assays

The activity of immobilized enzymes was determined by incubating 0.8 ml of starch 2 mg ml^{-1} in a 20 mM sodium phosphate buffer, pH 5.5, with 30 mg of water insoluble derivative and shook at 50°C . The progress of the reaction was measured through the amount of maltose produced by DNS assay [5]. The amount of enzyme that liberates 1 mol of maltose per second was considered as the unit of catalytic activity katal (kat).

Preparation of nanocellulose-hydroxyapatite (cel-HA) support

Bagasse fibers of 7 -10 cm were washed in abundant water and dried in the oven until their weight was constant, to obtain cellulose microfibrils. Then, Soxhlet extraction with toluene-ethanol (2:1, v/v), was performed for 6 hours, to eliminate the fat content.

The fibers were washed with water and ethanol, vacuum filtered and kiln dried at 50°C to a constant weight. Then they were separated and washed with distilled water and dried at 50°C to constant weight. After that, they were treated with 200ml of 17.5% NaOH and agitated for 6 hours at 300rpm and at room temperature.

Finally, the sample treated with liquid nitrogen was frozen and subjected to mechanical impact in a notary mill at 300rpm for two hours, to individualize the cellulose microfibrils [6].

Cel-HA support was obtained from solutions of CaCl_2 (1M) and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.5M) and nanocellulose. Three samples (M1, M2 and M3) were prepared in different percentages of HA and cellulose.

- M1: 23.1ml of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was added to 2.5 g of nanocellulose and 25 ml of CaCl_2 was progressively placed, while successive agitations were carried out in the magnetic stirrer.

- M2: 38.6 ml of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was added to 2.5 g of nanocellulose and 40.1 ml of CaCl_2 was progressively added, while successive agitations were carried out in the magnetic stirrer.

- M3: 53.8 ml of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was added to 2.5 g of nanocellulose and 56.2 ml of CaCl_2 was progressively placed, while successive agitations were carried out in the magnetic stirrer.

The three samples were then left to stand for 48 hours. After this time, 5 washes were performed with distilled water and 2 with ethanol, centrifuging the samples in each wash for 5 minutes. Finally, the samples were dried in the oven at 86°C for 15 hours.

Three supports were obtained: M1 (70% Cel-30% HA), M2 (54% Cel-46% HA) and M3 (30% Cel-70% HA).

Characterization of the supports

The supports were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) on a Bruker IFS 88, and samples dispersed in KBr with a working range of 4.000–400 cm^{-1} . Scanning electron microscopy (SEM) analysis was done on Scanning Electron Microscope JEOL model JSM 6480 LV.

α -Amylase immobilization

Particles 30 mg (cellulose, HA, M1, M2 and M3) were incubated with 1mL of α -amylase solutions in 20 mM sodium phosphate pH 5.5 at a concentration of 268 $\eta\text{kat ml}^{-1}$ (0.81 mg ml^{-1}) during 16 h at 4°C and at 20rpm. The α -amylase derivatives were recovered by centrifugation. The supernatants were collected for protein determination according to Lowry method. The immobilized enzymes were washed three times with 1 ml of 20 mM sodium phosphate buffer pH 5.5 and stored at 4°C for their later use.

Reusability of the immobilized derivatives

The activity of the immobilized derivative was measured ten times consecutively. After determining each derivative activity, they were recovered by centrifugation, washed with 20 mM sodium phosphate pH 5.5 buffer, and reused.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of the supports

A tablet was prepared by dispersing of the sample in KBr, previously dried in a vacuum oven. Five samples were studied (Cel, HA, M1, M2 and M3). The resulting spectra are shown in Figures 1. It was observed that the profile of signals corresponding to the hydroxyapatite was maintained but with some modifications in areas where solid signals are overlapped with those for cellulose [7] (band at 2903 cm^{-1} was assigned to asymmetrically stretching vibration of C-H in pyranoid ring).

The broadband corresponding to OH⁻ is observed, at 3500 cm^{-1} of cellulose, which overlaps the peak of the same group but corresponding to the spectra hydroxyapatite, the same happens with the band corresponding to asymmetric (ν_3 : 1100-1022 cm^{-1}) and symmetric stretching (ν_1 : 959 cm^{-1}) [9,10] of phosphate.

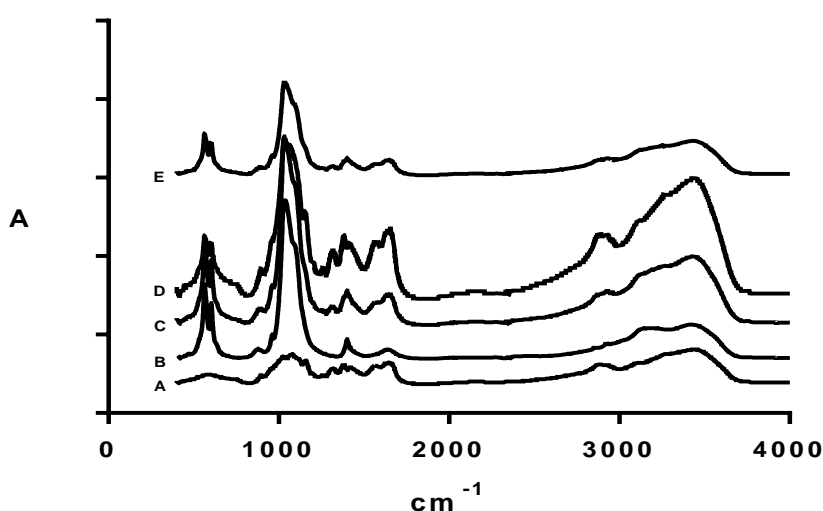
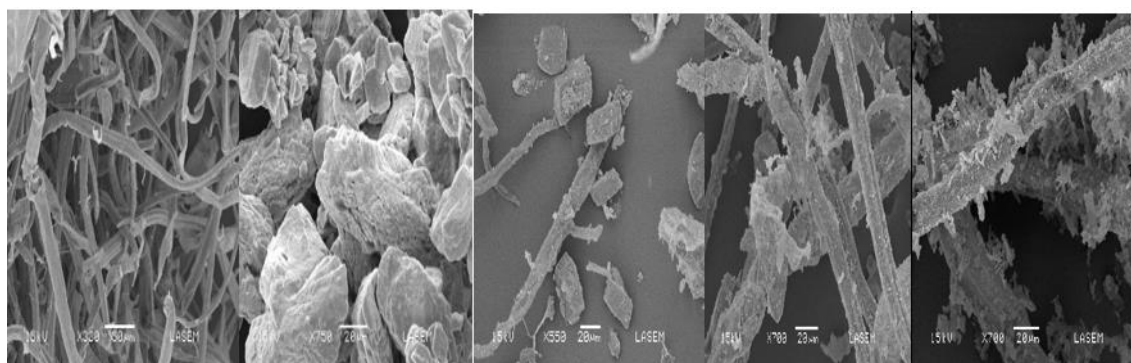


Figure 1. FTIR spectrum. (A) Cellulose; (B) HA; (C) M2; (D) M1 and (E) M3.

SEM results show in Figure 2.



(A) (B) (C) (D) (E)

Figure 2. SEM pictures. (A) Cellulose (X 330); (B) HA (X 750); (C) M1(X 550); (D) M2 (X 700); (E) M3 (X 700).

The micrographs obtained show the incorporation of HA on the cellulose nanofibers.

Immobilization of α -amylase

α -Amylase *A. oryzae* was adsorption bound on cellulose, HA, M1, M2 and M3 and the retained activity were 0.312, 0.232, 0.327, 0.459 and 0.447 η kat mg^{-1} of support respectively. Activity of immobilized α -amylase from *A. oryzae* has not been reported up to now. However, there are some studies on immobilization of α -amylase from *Bacillus amyloliquefaciens* in ceramic supports [8, 9]. They have determined an activity value (DNS) of 5.97 U/g support. This value of activity is lower to immobilized α -amylase from *A. oryzae* on cellulose, HA, M1, M2 and M3 : 0.312 η kat mg^{-1} of support (18.72 U/g of support), 0.232 η kat mg^{-1} of support (13.92 U/g of support), 0.327 η kat mg^{-1} of support (19.62 U/g of support), 0.459 η kat mg^{-1} of support (27.54 U/g of support), and 0.447 η kat mg^{-1} of support (26.82 U/g of support), respectively. The difference between the activity of the enzyme immobilized in cellulose and M3 could be due to the presence of functional groups of HA.

These activity values are also big in comparing with the activity of α -amylase from *Bacillus acidocaldarius* immobilized on different supports, such as Ceramics, Wool, Glass wool, Glass, Polystyrene, Sponge, Centered, which show activity of 16.70, 19.93, 6.60, 85.60, 28.60, 5.60 and 11.40 U/g support, respectively [10]. But it is important to emphasize that the enzyme derives from *Bacillus acidocaldarius* and they use the Apar and Ozbek method to determine activity of α -amylase.

Although the amount of activity retained to supports cellulose, HA, M1, M2 and M3 were similar, the α -amylase immobilized on M2 had the highest retention of activity (0.459 η kat mg^{-1} of support). This result suggests that M2 support promote more effective interactions with the enzyme. This support was selected for subsequent immobilization studies α -amylase.

Reuse of immobilized derivative

An important feature arising from the immobilization of an enzyme is the ability to reuse, which justifies evaluation of immobilization when considering costs in the use of a soluble enzyme. Figure 3 shows that the derivative M2 maintained a 30% of its initial activity after ten consecutive reuses.

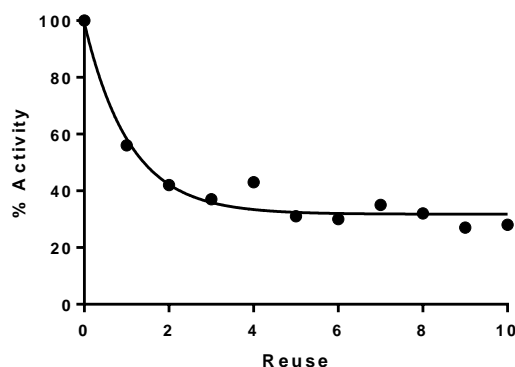


Figure 3. Stability of the derivative immobilized for reuse at 55°C. α -amylase immobilized on M2.

CONCLUSIONS

Activity measurements of the immobilized derivatives allowed confirming that cellulose, HA, M1, M2 and M3 were suitable for immobilizing by adsorption binding α -amylase of *A. oryzae*.

The reuse of the immobilized enzyme, the main advantage of immobilization, was considerable after the tenth reuse. These results show the interaction between the enzyme and the carrier exists and is effective.

The supports prepared from bagasse waste and hydroxyapatite synthesis could be used to immobilize other biomolecules, this allows their application in several biotechnological areas.

REFERENCES

1. Juan M. Bolivar, John M. Woodley and Roberto Fernandez-Lafuente. Is enzyme immobilization a mature discipline? Some critical considerations to capitalize on the benefits of immobilization. *Chem. Soc. Rev.* 51, 6251-6290. 2022.
2. Gilman JW. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl Clay Sci*; 15:31-49. 1999.
3. Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Engng*; 279:1-9. 2000.
4. Godovski DY. Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites. *Adv Polym Sci*; 119:79-122. 1995.
5. Miller GL. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal Chem*; 31:426-8. 1959.
6. Elkin Hernán Cataño Rueda. Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales. Universidad Nacional De Colombia-Facultad De Minas Escuela de Procesos y Energía, Sede Medellín. 2009.
7. Jingbing L. et al. Rapid formation of hydroxyapatite nanostructures by microwave irradiation. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 396(4-6). 2004.
8. Chaplin MF, Bucke C. *Enzyme technology*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
9. Dragomirescu M, Vintila T, Preda G. Influence of immobilization on biocatalytic activity of a microbial (*Bacillus amyloliquefaciens*) alpha-amylase. *Rom Biotechnol Lett*; 17(3):7252-8. 2012.
10. Singh P, Gupta P, Singh R, Sharma R. Activity and stability of immobilized alpha-amylase produced by *Bacillus acidocaldarius*. *Int J Pharm Life Sci*; 3(12):2247-53. 2012.

RELEVAMIENTO AMBIENTAL DEL PASIVO MINERO LA CONCORDIA

ENVIRONMENTAL SCREENING OF LA CONCORDIA MINING TAILINGS

Plaza Cazón, J.¹, González, M.A.², Ruscitti, M.^{1/3}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI-CCT-La Plata), Calle 50 N° 227 La Plata, CP 1900, Argentina.

²Instituto de Fisiología Vegetal, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (INFIVE-CCT-La Plata), Diagonal 113 La Plata, CP 1900, Argentina.

³Departamento de Ciencias Básicas y Experimentales, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Roque Sáenz Peña 456 Junín, CP 6000, Argentina.

Contacto: josefinaplazacazon@gmail.com

RESUMEN

El pasivo minero La Concordia se localiza en Salta, a 4200 m.s.n.m. Los relaves de la mina se acumularon en 4 diques de cola, que generan drenaje ácido de minas (DAM). El DAM es agua ácida con elevado contenido de As, Cu(II), Pb(II), Zn(II) y Fe_{total}, que contamina suelos y ríos. Diversas especies vegetales crecen en este sitio, representando un riesgo de ingreso de metales pesados a la cadena trófica. El objetivo del trabajo fue determinar la capacidad de las plantas nativas de bioacumular metales pesados para determinar su posible uso como especies revegetadoras y fitorremediadoras de los diques de cola. Se analizaron y georreferenciaron 4 sitios de muestreo vinculados a cada dique de cola y un sitio control que se ubicó alejado del área de influencia de la mina, en dirección contraria a los vientos predominantes NO-SE. Se identificaron 7 especies (*Festuca argentinensis*, *Senecio nutans*, *Baccharis tola*, *Adesmia horrida*, *Parastrephia quadrangularis*, *Chuquiraga acanthophylla* y *Baccharis alpina*). Se comprobó que el sitio 3 fue el más afectado por el DAM, con concentraciones elevadas de Zn(II), Pb(II) y Cu(II), mayor acidez y se encontraron solamente dos plantas nativas *P. quadrangularis* y *A. horrida*. Se determinó que *P. quadrangularis* presentó valores superiores a los límites fitotóxicos de Fe_{total} (aproximadamente 2,0 mg/g), especialmente en las plantas que crecían en el sitio 3. Por otro lado, *A. horrida*, sitio 3 y 4, presentaron elevadas concentraciones de Zn(II) (aproximadamente 0,18 mg/g), sin embargo, estos valores fueron normales para plantas terrestres. Se concluye que, *P. quadrangularis* y *A. horrida* podrían ser especies para emplear en planes de revegetación y fitorremediación de diques de cola. Sin embargo, se requieren más estudios al respecto sobre la propagación de ambas especies.

Palabras Clave: metales pesados, bioacumulación, pasivo minero La Concordia.

ABSTRACT

The inactive La Concordia mine is located in Salta, at an altitude of 4200 m.a.s.l. The mine tailings have accumulated in 4 tailings dams, which generate acid mine drainage (AMD). The AMD contains high levels of As, Cu, Pb, Zn(II), and Fe. The AMD contaminate soils and rivers. Different native plant species grow on this site, representing a pathway to starts transfer heavy metal into the food chain. The objective of this study

was to determine heavy metals bioaccumulation capacity of native plants in order to assess their potential use as revegetation and phytoremediation species for the tailings dams. Four sampling sites linked to each tailings dam and a control site located far from the mine's influence, in the opposite direction of the prevailing NW-SE winds, were analyzed and georeferenced. Seven species were identified (*Festuca argentinensis*, *Senecio nutans*, *Baccharis tola*, *Adesmia horrida*, *Parastrephia quadrangularis*, *Chuquiraga acanthophylla*, and *Baccharis alpina*). Site 3 was found to be the most affected by AMD, with high concentrations of Zn(II), Pb(II) and Cu(II), high acidity, and *P. quadrangularis* and *A. horrida* were the only two plants founded on it. It was determined that *P. quadrangularis* exceeded the phytotoxic limits for Fe_{total} bioaccumulation (approximately 2.0 mg/g), especially in plants from site 3. On the other hand, *A. horrida*, from sites 3 and 4, presented the highest concentrations of Zn(II) (approximately 0.18 mg/g), but these values were within the normal range for terrestrial plants. In conclusion, *P. quadrangularis* and *A. horrida* could be useful species for propose revegetation and phytoremediation plans of talings dams. However, further studies on the propagation of both species are needed.

Keywords: heavy metals, bioacumulation, La Concordia mining tailings.

INTRODUCCIÓN

El pasivo minero La Concordia esta ubicado en el Departamento de Los Andes, Provincia de Salta, a 15 km al noroeste de la localidad de San Antonio de los Cobres (24°13'32"S 66°19'09"O), a una altitud de 4200 metros sobre el nivel del mar. Este sitio se encuentra en la región de la Puna Argentina, una meseta de alta montaña con altitudes que oscilan entre los 3500 y 4700 metros sobre el nivel del mar. Dicha ubicación lo expone a una amplia gama de condiciones climáticas y ambientales extremas, como aridez, variaciones térmicas significativas, hipersalinidad, presencia de aguas termales ácidas, baja humedad atmosférica y altos niveles de radiación UV [1]. La antigua mina de La Concordia produjo plomo, plata y zinc hasta su cierre en 1986, momento en el cual los residuos mineros fueron abandonados en el lugar sin recibir ningún tratamiento [2]. En la actualidad, el sitio se compone de instalaciones abandonadas tras el cierre de la mina y depósitos de relaves generados por la planta de concentración, los cuales se acumulan en cuatro diques de colas sucesivos. El arroyo Concordia se infiltra a través de los diques y la erosión fluvial ha provocado daños parciales en sus paredes. La oxidación de los sulfuros metálicos en la mina La Concordia ha generado un drenaje altamente ácido con altas concentraciones de hierro, cobre, plomo y zinc que escurre hacia el arroyo Concordia. Cabe destacar que este arroyo, cuyo caudal es más elevado en verano, desemboca en el río San Antonio, única fuente de agua de la localidad más poblada de la región de la Puna Argentina, San Antonio de los Cobres, ubicada a 15 km aguas abajo. El abandono de los residuos mineros derivados de la exploración de sulfuros metálicos constituye no solo un problema local, sino también una preocupación ambiental a nivel región andina, Bolivia, Chile y Perú, así como en diversas zonas mineras de Argentina [3]. Además de los problemas estéticos y económicos, los relaves mineros representan fuentes de contaminación por el drenaje ácido y por la dispersión de partículas con metales adsorbidos que se dispersan mediante el viento [4]. La exposición a largo plazo a estos residuos puede generar impactos ambientales y afectar la salud de la comunidad que vive en la zona de influencia del pasivo minero.

Actualmente, existen técnicas químicas y físicas para controlar el polvo y estabilizar los relaves. Sin embargo, la rehabilitación a largo plazo de estos depósitos solo puede

lograrse mediante el empleo de la vegetación autóctona [5], adaptada a las condiciones ambientales extremas y únicas de La Puna y al estrés causado por la contaminación. En este contexto, se enmarca la fitorremediación, como una tecnología basada en el uso de plantas y su capacidad para inmovilizar y/o extraer contaminantes del suelo, que ha ganado atención en los últimos años debido a su bajo costo, su nulo impacto ambiental y su amplia aceptación social. Por otro lado, resulta esencial hacer un diagnóstico y evaluación del grado y la dinámica de la contaminación por metales pesados, para comprender plenamente las limitaciones y oportunidades presentes en el sitio con el objetivo de lograr una remediación exitosa de los pasivos mineros. Asimismo, la identificación de especies nativas y el estudio de sus mecanismos de tolerancia a este tipo de estrés abiótico es fundamental para optimizar el proceso de remediación [6]. El objetivo de este trabajo fue identificar las especies que se desarrollan en estos ambientes contaminados y determinar su capacidad de bioacumulación de metales pesados, con el fin de evaluar su posible utilización como especies vegetales para revegetar y fitorremediar los diques de colas.

PARTE EXPERIMENTAL

En el mes de septiembre del año 2019 (Temp. max. media 13,6°C; Temp. min. -4,6°C; Temp. media 7,0°C; Precip. Total 0,6 mm) se muestrearon y analizaron 4 sitios relacionados con los diques de cola y un sitio control, que fue ubicado al norte de la mina, aguas arriba del arroyo Concordia y en dirección contraria a la dirección predominante del viento NO-SE (Tabla 1)

Tabla 1. Datos geográficos de los sitios de muestreo

Nombre	Altura	Latitud	Longitud
Sitio 0 (Control)	4154 m	24° 11' 47,799'' S	66° 24' 2,4984'' O
Sitio 1	4112 m	24° 12' 0,3996'' S	66° 24' 3,7008'' O
Sitio 2	4104 m	24° 12' 2,9016'' S	66° 24' 1,1988'' O
Sitio 3	4112 m	24° 12' 6,0012'' S	66° 24' 1,4004'' O
Sitio 4	4106 m	24° 12' 7,3008'' S	66° 23' 59,600'' O

En los sitios se realizó un cuadrante de 25 m², en los que se identificó y tomó muestras de las especies presentes y del suelo a una profundidad de 30 cm. Las muestras de suelos fueron analizadas en el Laboratorio de Suelo, Agua y Fertilizantes del INTA en Salta. El análisis de metales se efectuó mediante la técnica propuesta por [7]. Para realizar las digestiones ácidas las muestras de suelo fueron tamizadas a un tamaño menor a 1mm (16 mesh) y las plantas fueron secadas y trituradas. Luego, se pesó 1,0 g de muestras de suelo (tamizado) y 500 mg de biomasa de planta (seca y triturada) que fueron colocadas por separado en Enlermeyers que contenía 25 ml de mezcla sulfonítrica (1:4) y se llevaron a ebullición hasta obtener una oxidación completa. Por último, se llevó con agua destilada a volúmenes finales de 50 ml en matraces aforados. La concentración en las soluciones de Zn(II), Pb(II), Fe_{total}, Cu(II), Ni(II), Cr_{total} y Cd(II) fueron medidas por espectrometría de absorción atómica (Shimadzu AA6650F, Japón). A partir de las concentraciones de metales en las soluciones, se calculó la cantidad de metal por gramo de suelo y por gramo de biomasa seca para las plantas. A cada trio de medidas, se le calculo el índice Q de Dixon, descartando como valores atípicos aquellos que pudieran ser rechazados con al menos 95% de confianza. El resultado final fue determinado como el promedio de las medidas y el error a partir de la desviación estándar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis fisicoquímico del suelo (Tabla 2) deja en evidencia que el sitio 3 es el más afectado por el drenaje ácido de minas, observando elevados niveles de acidez (pH 3), salinidad (CE 7 mmhos/cm), y los contenidos más altos de Zn(II) (0,31 mg/g), Pb(II) (0,15 mg/g) y Cu(II) (0,12 mg/g) siendo todos valores superiores a los límites permitidos por la WHO/FAO para suelos [8] (0,30 mg/g Zn(II), 0,05 mg/g Pb(II) y 0,1 mg/g Cu(II)); también se destaca la presencia de concreciones calcáreas. La presencia de las concreciones calcáreas amortigua el valor del pH que, en caso contrario, el grado de acidez sería seguramente menor a pH 3. El sitio 2 presenta el mayor contenido de Fe_{total} (17,13 mg/g) sin embargo, no supera los límites permitidos para suelos (50 mg/g Fe). En ningún sitio se detectó Ni(II), Cr_{total} ni Cd(II) de acuerdo a los niveles mínimos de detección del equipo (Tabla 3). La mayoría de los sitios presentan suelos arenosos o con texturas arenosas y todos presentan bajos niveles de carbono orgánico, materia orgánica y nitrógeno total característicos de estos tipos de ambientes.

Tabla 2. Análisis fisicoquímico del suelo.

Análisis	Sitio 0 (Control)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4
Arena (%)	68	78	86	76	80
Limo (%)	20	16	12	16	14
Arcilla (%)	12	6	2	8	6
Textura	Franco Arenoso	Areno Franco	Arenoso	Franco Arenoso	Areno Franco
Cap.Hídrica de Sat. (%)	21	29	26	25	23
pH 1:2,5	6,2	6,2	7,2	3,0	5,8
CE (mmhos/cm)	0,20	6,48	0,92	7,00	3,00
Carbonato de Ca y Mg (%)	Conc. Calc.	0	2,2	Conc. Calc.	Conc. Calc.
Carbono Org. (%)	0,67	0,51	0,53	0,13	0,41
Materia Org. (%)	1,16	0,88	0,91	0,22	0,71
N Total (%)	0,06	0,06	0,04	0,02	0,04
Relación C/N	11	9	13	7	10
P Extractable (ppm)	14	11	3	18	21
Na Inter. (meq/100 g)	0,2	0,4	0,2	0,1	0,5
K Inter. (meq/100 g)	0,004	0,74	0,79	0,01	0,05
Ca Inter. (meq/100 g)	n.d.	9,4	n.d.	n.d.	n.d.
Mg Inter. (meq/100 g)	n.d.	8,1	n.d.	n.d.	n.d.
Cont. Zn(II) (mg/g)	0,0982 ± 0,0004	0,08 ± 0,03	0,067 ± 0,002	0,31 ± 0,02	0,09 ± 0,001
Cont. Pb (mg/g)	0,105 ± 0,004	0,05 ± 0,01	0,027 ± 0,004	0,153 ± 0,001	0,03 ± 0,01
Cont. Fe (mg/g)	12 ± 2	14 ± 5	17,13 ± 0,01	8,56 ± 0,02	3,8 ± 0,3
Cont. Cu (mg/g)	0,037 ± 0,006	0,022 ± 0,004	0,027 ± 0,001	0,128 ± 0,006	0,041 ± 0,003

Tabla 3. Límite de detección de metales.

	Zn(II)	Pb(II)	Fe _{total}	Cu(II)	Ni(II)	Cr _{total}	Cd(II)
mg/g	<0,00375	<0,00625	<0,005	<0,0125	<0,0125	<0,005	<0,0125

Se encontraron un total de 7 especies vegetales diferentes cuyos nombres y distribución se encuentran en la Tabla 4. La familia Asteracea estuvo representada por 86% del total de las especies encontradas, mientras que solo un 14% pertenecieron a las Fabacea, representada únicamente por *Adesmia horrida*. En la distribución, solo *Adesmia horrida* y *Parastrephia quadrangularis* se encontraron presentes en el sitio 3, el más afectado por la contaminación del pasivo minero. Se determinó el contenido de Zn(II), Fe_{total} y Cu(II) en la parte aérea de *A. horrida* y *P. quadrangularis* (Figura 1). *P. quadrangularis* presentó valores aproximados a los 2,0 mg/g valores superiores a los límites fitotóxicos de Fe (0,5 mg/g) [9], especialmente en las plantas del sitio 3. Las plantas de *A. horrida*

(sitios 3 y 4) presentaron elevadas concentraciones de Zn(II) (aproximadamente 0,18 mg/g), sin embargo, no superaron los límites fitotóxicos. Por otro lado, solo se detectó Cu(II) en *P. quadrangularis* del sitio 3 con valores aproximados a los 0,06 mg/g, valores normales para plantas terrestres.

Tabla 4. Identificación y distribución de especies vegetales en los sitios de muestreo.

Código	Nombre Científico	Familia	S0	S1	S2	S3	S4	S5
F	<i>Festuca argentinensis</i>	Asteracea	X	X	X			
TM	<i>Senecio nutants</i>	Asteracea			X		X	
PFB	<i>Baccharis tola</i>	Asteracea	X	X				
AÑ	<i>Adesmia horrida</i>	Fabacea	X	X	X	X	X	X
TV	<i>Parastrephia quadrangularis</i>	Asteracea		X		X		
PEB	<i>Chuquiraga acanthophylla</i>	Asteracea	X		X			
PFN	<i>Baccharis alpina</i>	Asteracea						X

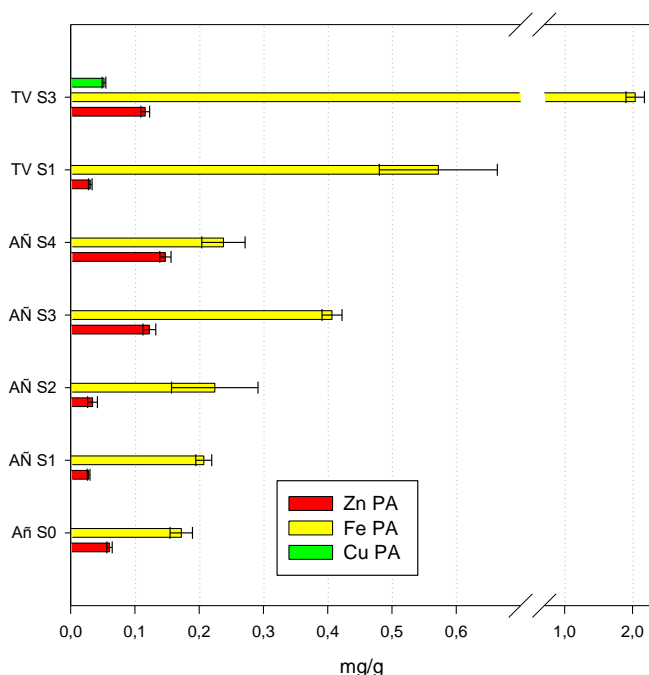


Figura 1. Contenidos de Zn(II), Fe_{total} y Cu(II) en la parte aérea de *Adesmia horrida* (AÑ) y *Parastrephia quadrangularis* (TV).

A. horrida es una especie arbustiva perteneciente a la familia de las Fabáceas de altura entre 0,1 a 1,5 m con abundantes espinas que es utilizada como fuente de combustible leñoso. A pesar de que no se ha reportado para esta especie, al ser una fabácea es posible que sea capaz de fijar N atmosférico mediante la formación de nódulos con rizobios como se ha reportado para otras especies de *Adesmia* [10]. Esta característica es buscada para especies fitorremediadoras ya que estos tipos suelos suelen ser deficitarios de nutrientes otorgándole una ventaja frente a otras. Por otro lado, *P. quadrangularis* es un arbusto resinoso xerofítico perteneciente a la familia de las Asteráceas que alcanza un tamaño de hasta 2 m de altura. Se estudió y comprobó que ésta especie tiene diferentes aplicaciones medicinales y farmacológicas. Al igual que otras especies del género, los extractos de *P. quadrangularis* tienen actividades antimicrobianas y antifúngicas [11]. *P. quadrangularis* es una especie arbustiva que puede cubrir amplias zonas del suelo, protegiéndolo de la erosión eólica e hídrica, los principales agentes de dispersión de metales. Además, estas especies tienen raíces muy desarrolladas que superan

considerablemente la parte aérea llegando a ser incluso 10 veces mayor [12], una clara adaptación a las condiciones ambientales características de La Puna, como son: déficit hídrico durante la mayor parte del año, humedad atmosférica muy baja, temperaturas nocturnas inferiores a 0°C durante la mayor parte del año, suelos muy sueltos, entre otras. Estas adaptaciones morfológicas son buscadas para especies fitorremediadoras, porque aseguran la supervivencia de la especie y además el extenso desarrollo radical permite la retención de los diques de cola mediante la re estructuración de los mismos, protegiéndolos de la erosión.

CONCLUSIONES

P. quadrangularis y *A. horrida* fueron las únicas plantas que se encontraron creciendo en los sitios de muestreo más contaminados con elevadas concentraciones de metales pesados y disturbados. Por lo tanto, se concluye que *P. quadrangularis* y *A. horrida* podrían emplearse en planes de revegetación y fitorremediación de pasivo mineros en ambientes de Puna. Sin embargo, se requieren más estudios al respecto sobre la propagación de ambas especies y los mecanismos fisiológicos de tolerancia frente al estrés abiótico estudiado en éste trabajo.

REFERENCIAS

1. N. E. Nieva, L. Borgnino, F. Locati, M. G. Garcia. “Mineralogical control on arsenic release during sediment–water interaction in abandoned mine wastes from the Argentina Puna”. *Science of the Total Environment*. 550; 1141-1151. 2016
2. N. E. Nieva, L. Borgnino, M. G. García. “Long term metal release and acid generation in abandoned mine wastes containing metal-sulphides”. *Environmental pollution*. 242; 264-276. 2018
3. B. Heredia, R. Tapia, B. J. Young, P. Hasuoka, P. Pacheco, G. Roqueiro. “Phytoextraction of Cu, Cd, Zn(II) and As in four shrubs and trees growing on soil contaminated with mining waste”. *Chemosphere*. 308; 136146. 2022
4. N. E. Nieva, M. G. Garcia, L. Borgnino, L. G. Borda. “The role of efflorescent salts associated with sulfide-rich mine wastes in the short-term cycling of arsenic: Insights from XRD, XAS, and μ -XRF studies”. *Journal of Hazardous Materials*. 404; 124158. 2021
5. L. Xie, D. van Zyl. “Distinguishing reclamation, revegetation and phytoremediation, and the importance of geochemical processes in the reclamation of sulfidic mine tailings: A review”. *Chemosphere*. 252, 126446. 2022
6. J. K. Sharma, N. Kumar, N. P. Singh, A. R. Santal. “Phytoremediation technologies and its mechanism for removal of heavy metal from contaminated soil: An approach for a sustainable environment”. *Frontiers in Plant Science*. 14; 78. 2023
7. B. A. Bonfranceschi, C. G. Flocco, E. R. Donati. “Study of the heavy metal phytoextraction capacity of two forage species growing in an hydroponic environment”. *Journal of Hazardous Materials*. 165(1-3); 366-371. 2009
8. WHO. “Permissible limits of heavy metals in soil and plants” (Geneva:World Health Organization). Switzerland. 1996.
9. A. D. M. Lapaz, C. H. P. Yoshida, P. H. Gorni, L. D. Freitas-Silva, T.D. O. Araújo, C. Ribeiro. “Iron toxicity: effects on the plants and detoxification strategies”. *Acta Botanica Brasilica*, 36. 2022

10. R. Golluscio, A. Faigón, M. Tanke. "Spatial distribution of roots and nodules, and $\delta^{15}\text{N}$ evidence of nitrogen fixation in *Adesmia volckmanni*, a Patagonian leguminous shrub". *Journal of arid environments*. 67(2); 328-335. 2006
11. J. Plaza-Cazon, E. Gonzalez, E. R. Donati. "Parastrephia quadrangularis: a possible alternative to inhibit the microbial effect on the generation of acid mine drainage". *Mine Water and the Environment*. 40(4); 994-1002. 2021
12. A. L. Cabrera. "Ecología vegetal de la puna". *Proc. UNESCO México Sympos*, 91-116. 1966

INGENIERÍA DE PERFORACIONES Y USO DE LOS PARÁMETROS DE ACUÍFEROS PARA REDUCIR EL CONSUMO ENERGÉTICO Y LA HUELLA DE CARBONO EN LA MINERÍA Y EN LA PRODUCCIÓN DE LITIO A PARTIR DE SALMUERAS

Torres, F.; Assad, H.

¹Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca. Maximio Victoria N° 55, (4700). Catamarca. Argentina.

RESUMEN

Los parámetros fundamentales de acuíferos, Transmisibilidad (T) y Almacenamiento (S) se obtienen mediante ensayos de bombeo. Al conocerlos, se pueden obtener datos claves en el diseño y planificación de un campo de pozos productivos. Se han estudiado casos de perforaciones ejecutadas con el fin de obtener salmueras y agua de proceso ejecutados sobre distintos tipos de acuíferos. Se comparan los efectos de depresión a distintos tiempos de bombeo continuo y distintas tasas de bombeo. Mediante la resolución de los métodos de análisis de ensayos de bombeo, con correspondencia al tipo de acuífero, se puede ver la influencia sobre el consumo energético y la “huella de carbono” y se observan los resultados al bombear en cada uno de ellos, en relación a los “cono de depresión” por bombeo que se forman en cada caso y los efectos de interferencia entre pozos contiguos y cercanos en un mismo campo de pozos y con campos de pozos vecinos. Se determina como los efectos constructivos tienen influencia en las depresiones por los errores de diseño mas comunes en la construcción de pozos: a) incorrecto diseño de prefiltro. b) incorrecto diseño de aberturas de filtro, generalmente utilizando la misma abertura para todos los acuíferos c) efecto “skin” por tareas de limpieza y desarrollo defectuosas. Se ha calculado el costo energético anual variando las depresiones adicionales para demostrar la influencia de estos. Se puede concluir que estos costos económicos y ambientales pueden hasta duplicarse. El cálculo de la distancia de influencia nos da una herramienta para planificar los pozos productivos y entrega una herramienta fundamental de control a los organismos encargados de ello, además de asegurar que las depresiones no afecten las cuencas altas del sistema.

Palabras Clave: Litio. Parámetros hidrológicos. Huella de carbono.

ABSTRACT

The fundamental parameters of aquifers, Transmissibility (T) and Storage (S) are obtained by pumping tests. Knowing them, key data can be obtained in the design and planning of a field of productive wells. Cases of perforations carried out in order to obtain brines and process water carried out on different types of aquifers have been studied. The effects of depression at different times of continuous pumping and different pumping rates are compared. By solving the methods of analysis of pumping tests, corresponding to the type of aquifer, the influence on energy consumption and the "carbon footprint" can be seen and the results are observed when pumping in each one of them, in relation to the "cone of depression" by pumping that are formed in each case and the interference effects between contiguous and nearby wells in the same well field and with neighboring well fields. It is determined how the construction

effects have an influence on the depressions due to the most common design errors in the construction of wells: a) incorrect pre-filter design. b) incorrect design of filter openings, generally using the same opening for all aquifers c) "skin" effect due to faulty cleaning and development tasks. The annual energy cost has been calculated by varying the additional depressions to demonstrate their influence. It can be concluded that these economic and environmental costs can even double. The calculation of the distance of influence gives us a tool to plan productive wells and provides a fundamental control tool to the agencies in charge of it, in addition to ensuring that depressions do not affect the upper basins of the system.

Keywords: Lithium. Hydrological parameters. Water and energy footprint.

INTRODUCCIÓN

En la minería metálica el uso del agua es muy importante y su uso responsable es un objetivo de gran relevancia, si se considera la tendencia mundial actual, en la que la huella hídrica debe ser incorporada como uno de los objetivos fundamentales para la sustentabilidad. En la producción de Litio, ya sea con el método tradicional de concentración en piletas de evaporación o las tecnologías de concentración alternativas, se bombea salmuera de los pozos de producción y agua industrial para el proceso, en cuencas de altura, en general frágiles. No menor resulta la consideración de la reducción del consumo energético en la producción de los metales, lo cual contribuye a la reducción de la huella de carbono, otro objetivo de relevancia en la minería actual, a la que como mineros debemos contribuir minimizando el consumo o mediante la utilización de las energías limpias como la eólica, la fotovoltaica y la producción de energía por “hidrogeno verde”. Por otra parte, la minería está llamada a ser protagonista esencial para la descarbonización de la atmósfera a través de la reducción de gases efecto invernadero mediante la producción de medios de transporte eléctricos, los que paradójicamente demandarán mas metales, entre los que el litio y el cobre, además de otros metales como el cobalto y el níquel son constituyentes principales en las baterías de litio. Lo cierto es que, desde la Ingeniería, debemos trabajar para optimizar el uso del agua minimizando los caudales y la energía consumida por metro cúbico.

PARTE EXPERIMENTAL

Los parámetros fundamentales de los acuíferos, Transmisibilidad (T) y el Coeficiente de Almacenamiento (S), caracterizan a los acuíferos y nos permiten estimar el comportamiento a futuro ante el bombeo. Mediante las denominadas “pruebas de bombeo” (“Pumping Tests”), se puede conocer principalmente, el abatimiento o depresión en el pozo y en el acuífero para caudales y tiempos variables, y el radio del influencia del cono de depresión, lo que permite, en el primer caso diseñar los equipos de bombeo y las instalaciones eléctricas, y en el segundo caso las interferencias por bombeo, y de esta manera definir el espaciamiento entre los pozos de producción, optimizando el uso y generando una explotación sustentable, evitando la sobre-explotación.

Transmisibilidad (T)

Es la razón a la cual fluye el agua a través de una franja vertical de acuífero de ancho unitario y de altura igual al espesor saturado del mismo, cuando el gradiente hidráulico es igual a 1 ó sea 100%, a una temperatura de 20°C. La transmisibilidad de un acuífero

es igual a la permeabilidad promedio (K) por su espesor” (m), indica “ la cantidad de agua se mueve a través de la formación”.

$$T = Kxm[m^2/día] \quad (1)$$

Coefficiente de Almacenamiento (S)

Es el volumen de agua cedida ó tomada del almacenamiento de un acuífero por unidad de área superficial cuando se produce un cambio unitario de carga. En los acuíferos confinados ó artesianos, S es el resultado de dos efectos elásticos: la compresión del acuífero y la expansión del agua contenida en éste cuando la carga es reducida por bombeo. En acuíferos libres ó freáticos, S, equivale al rendimiento específico del material que constituye el acuífero. El Coeficiente de almacenamiento es un término adimensional, en los acuíferos libres varía desde 0,01 a 0,35; en acuíferos confinados S varía entre 10^{-5} y 10^{-3} . El Coeficiente de Almacenamiento “indica que cantidad de agua puede ser obtenida del acuífero por bombeo ó drenaje”. S se calcula desde la curva distancia-depresión mediante:

$$S = \frac{2,25Tt}{ro^2} \quad (2)$$

Donde:

S = Coeficiente de almacenamiento

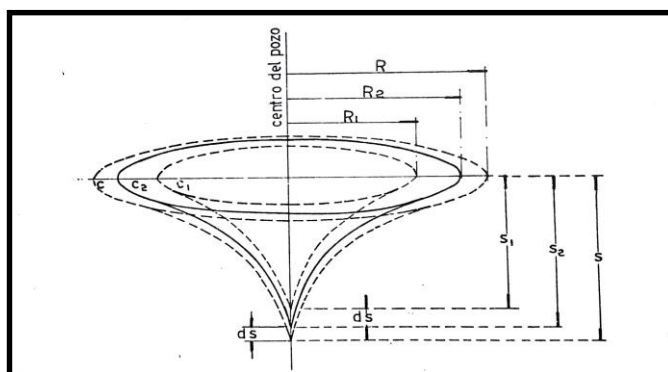
T = Transmisibilidad [$m^2/día$]

T = Tiempo desde el inicio del bombeo [días]

ro^2 = Intersección de la línea recta a depresión cero, en metros.

La figura 1, muestra los conos de depresión y su relación con el radio de influencia, que es la distancia desde el centro del pozo de bombeo hasta el límite del cono de depresión. Este radio es mayor en los conos de depresión de los acuíferos artesianos (confinados), que en los acuíferos freáticos (libres, semilibres, etc.) El valor del radio de influencia depende de los parámetros de acuífero, Transmisibilidad (T) y Coeficiente de Almacenamiento (S), y de otros factores como la presencia de zonas de recarga natural, barreras impermeables, etc.

Figura 1: Cono de depresión y radio de influencia. Fuente: Hidrología Subterránea.



Custodio y Llamas. Tomo 1. (1.976)

Consumo Energético de bombas sumergibles: La distribución porcentual de los costos de la vida útil de una bomba sumergible es:

5% costo inicial (bomba)

10% costos de mantenimiento
85 % Costos de funcionamiento/consumo energético

Es evidente, que el mayor potencial de ahorro se encuentra en el consumo energético. El consumo anual de energía, E, de una bomba sumergible se puede calcular del siguiente modo:

$$E = cxhxP \quad (3)$$

Donde:

E: Consumo anual de energía (U\$D/año)
c: Precio específico de la energía (U\$D/KWh)
h: Horas de funcionamiento al año (horas)
P: Potencia de entrada de la bomba sumergible (KW)

La potencia P de una bomba se calcula con la siguiente fórmula:

$$P = QxHmtx\rho/367x\eta_bx\eta_m \quad (4)$$

Donde:

Q: Caudal de bombeo (m³/h)
Hmt: Altura manométrica total o altura total de elevación (metros)
 ρ : Densidad del líquido (1 para el agua; 1,15-1,2 para salmueras)
 η_b : Rendimiento de la bomba (curvas características H-Q)
 η_m : Rendimiento del motor

La tabla siguiente muestra los costos de energía anual para un caso testigo con los siguientes datos:

Q= 120 m³/hora; Hmt= 63 metros; ρ = 1,2 g/cm³; η_b = 85,5% (0,845); η_m = 82,5% (0,825)
c= 0,1 U\$D/KWh); Hs. anuales de servicio = 7200 horas al año;

Como se ve en la tabla 1, el costo energético depende directamente de la altura manométrica a elevar por la bomba. Si consideramos un nivel estático prácticamente fijo, ya que solo varía estacionalmente, la altura de presión y por fricción en tuberías de conducción serán fijas, se ve claramente que la energía consumida estará directamente ligada con los parámetros fundamentales de acuíferos, Transmisibilidad y Almacenamiento, los cuales tendrán influencia en el costo energético como se muestra en la figura 1, la cual relaciona dichos valores con la depresión por bombeo (s), lo que incrementará la altura a elevar por la bomba y por consiguiente el costo energético.

Por otro lado, las deficiencias constructivas en los pozos productivos, las que se pueden medir a través de los ensayos escalonados, tendrán directa influencia con la depresión por bombeo y por consiguiente obviamente incrementarán la altura manométrica a elevar. En la figura 1 se ha variado la altura manométrica relacionándola con la eficiencia constructiva de los pozos se ha calculado el costo energético asociado, pudiendo observarse que, defectos en el diseño de prefiltro y filtro de los pozos, defectos de limpieza y desarrollo de los mismos incrementan significativamente la depresión por bombeo y con ello la altura total de elevación, pudiéndose hasta duplicar los costos en energía por cada pozo productivo y tener efecto directo en los años de vida proyectada de

Tabla 1: Ejemplo de Cálculo de la depresión por bombeo a tiempos variables, usando la fórmula de Theis para acuíferos confinados, Para T, S y Q fijos. Fuente: elaboración propia.

Tiempo bombeo (días)	u	W(u)	s (mts)	Nivel Dinámico (mts)	Longitud Columna bomba(m)
1	1,2E-16	36,1698	10,80	59,80	71,76
2	5,9E-17	36,7927	10,99	59,99	71,98
3	3,9E-17	37,2067	11,11	60,11	72,13
4	3,0E-17	37,5030	11,20	60,20	72,24
5	2,4E-17	37,7348	11,27	60,27	72,32
7	1,7E-17	38,0977	11,37	60,37	72,45
10	1,2E-17	38,4724	11,49	60,49	72,58
15	7,9E-18	38,8162	11,59	60,59	72,71
20	5,9E-18	39,0953	11,67	60,67	72,81
25	4,7E-18	39,3227	11,74	60,74	72,89
30	3,9E-18	39,5093	11,80	60,80	72,96
60	2,0E-18	40,2284	12,01	61,01	73,21

la perforación (unos 20 años).

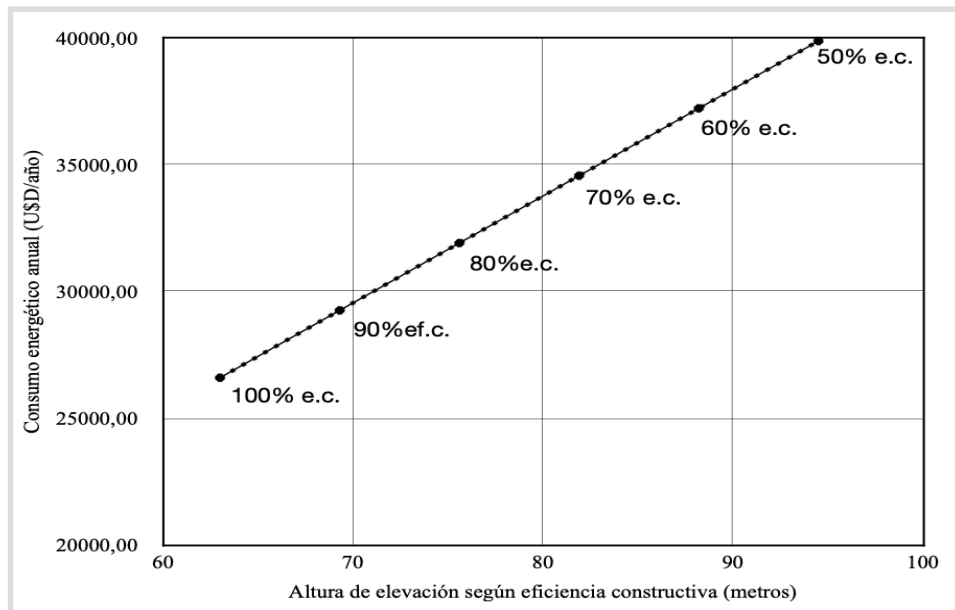


Figura 2: Consumo energético de una bomba para: 1) $Q=125 \text{ m}^3/\text{h}$; 2) Precio específico: $0,1 \text{ U\$D}/\text{Kw}/\text{h}$; 3) Horas año= 7.200 ; 4) $E_b= 0,845$; 5) $E_m: 0,825$; 6) $\Pi=1,2$

Tabla 2: Relación entre la eficiencia constructiva, la altura de elevación y el consumo energético anual.

Eficiencia constructiva del Pozo (%)	Altura total de elevación (m)	Consumo Energético anual (USD/año)
100	63	26594,24
90	69,3	29253,66
80	75,6	31913,09
70	81,9	34572,51
60	88,2	37231,94
50	94,5	39891,36

En el ejemplo de la figura 2, se han supuesto valores de depresiones a eficiencia constructiva variable entre 100% y 50 % como se muestra en la tabla 2. La eficiencia constructiva se mide a través de los ensayos escalonados a caudal variable, por lo que es un dato sencillo de obtener.

Discusión y Conclusiones:

1. La Producción de Litio en Salares debe optimizar el uso de la energía, para ello, se deben diseñar bajo concepto de Ingeniería las Perforaciones de Producción.
2. Para lograr una eficiencia máxima en la Producción de Agua ó Salmueras, se deben tener en cuenta todas las pérdidas que se producen durante la ejecución de los pozos productivos, minimizando aquellas que dependen de un “Buen diseño”.
3. Un “Buen diseño” debe tener como base, el correcto muestreo del pozo, y la utilización de una metodología de cálculo que relacione las arenas de los acuíferos con el Prefiltro y la abertura de filtro.
4. Las metodologías de “Desarrollo” de los pozos, deben asegurar la extracción de la totalidad de la “costra de bentonita” que se formó durante la perforación, evitando el efecto “skin” que produce depresiones adicionales.
5. La suma de las depresiones “adicionales” por efectos de los malos hábitos constructivos, se traducen indefectiblemente en mayores costos de bombeo y por consiguiente en un mayor gasto energético y costos operativos durante toda la vida del pozo productivo, al tiempo que la huella de carbono del proyecto será mayor.
6. La contribución de la producción del Litio para fabricación de vehículos eléctricos y el reemplazo de los combustibles fósiles con el propósito de reducir el impacto de los gases efecto invernadero, deberá incluir la eficiencia energética en todos sus procesos, incluidos los del bombeo de los pozos productivos.

Bibliografía:

- 1.G.P. Krusemann & N.A. De Ridder. (1.970). “Análisis and Evaluation of Pumping Test Data”. International Institute for Land Reclamation and Improvement. Wageningen. The Netherlands.
- 2.E, Custodio & M.R. Llamas. (1.976). Hidrología Subterránea. Editorial Omega. Fletcher G. Driscoll. (1.986). “Groundwater and Wells”. Second Edition. Johnson Division.
- 3.J.H. Edelman. (1.972). “Groundwater Hydraulics of Extensive Aquifers”. International Institute for Land Reclamation and Improvement. Wageningen. The Netherlands.

4. Torres, F. (1.988). “Determinación de parámetros hidrológicos mediante ensayos de bombeo”. Trabajo Final. Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca.
5. Torres, F. (1.987-2.009). Informes inéditos de ensayos de bombeo como consultor de aguas subterráneas. (1988-2007).

CEMENTOS A BASE DE MAGNESIO: INDAGACIONES PRELIMINARES SOBRE EL EMPLEO DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DEL LITIO PARA SU ELABORACIÓN

Valdez, S.^{1,2,3}, Quintana M.V.^{1,2,3}, Orce Schwarz, A.^{1,2,3}, Thames Cantolla, M.^{1,3}

¹Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

² INQUI-CONICET, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

³ CIUNSa, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

skvaldez@gmail.com; quinanamvirginia@gmail.com; agustina.orce@gmail.com; core.mtc@gmail.com

RESUMEN

Durante el procesamiento de salmueras enriquecidas en litio, mediante el método tradicional, previo a la precipitación de carbonato de litio grado batería, debe separarse el magnesio que impurifica la salmuera. Existen diversos métodos para conseguir este objetivo, sin embargo, el más seleccionado industrialmente es la precipitación química. En consecuencia, durante la producción de carbonato de litio se obtienen mezclas sólidas que contienen, principalmente, sulfato de calcio (yeso) e hidróxido de magnesio. Estos sólidos se acumulan en el salar y constituyen un pasivo ambiental. El magnesio presente en estos residuos podría aprovecharse para obtener sales tales como sulfato de magnesio, fosfato de magnesio y cloruro de magnesio. Una de las posibles aplicaciones de estas sales son los cementos a base de magnesio, cuyo interés ha ido creciendo continuamente en los últimos años. Por ello, el objetivo de este trabajo es presentar indagaciones preliminares sobre el contexto, producción, utilización, usos y tendencias en el mercado de los cementos desarrollados a base de magnesio. Por otro lado, se pretende identificar las tecnologías existentes relacionadas con el proceso de obtención de sales de magnesio. Todo esto se analiza con vistas a una potencial oportunidad de negocio proveniente del aprovechamiento de los residuos de la industria litiera para la obtención de un subproducto (sales de magnesio) con interés comercial para la industria cementicia.

Palabras Clave: cementos, sales de magnesio, litio, residuos, subproductos

ABSTRACT

During the processing of lithium-enriched brines, using the traditional method, prior to the precipitation of battery-grade lithium carbonate, the magnesium that impurifies the brine must be separated. There are various methods to achieve this objective, however, the most industrially selected is chemical precipitation. Consequently, during the production of lithium carbonate, solid mixtures are obtained that mainly contain calcium sulfate (gypsum) and magnesium hydroxide. These solids accumulate in the salt flat and constitute an environmental liability. The magnesium present in these wastes could be used to obtain salts such as magnesium sulfate, magnesium phosphate and magnesium chloride. One of the possible applications of these salts is magnesium-based cements, the interest in which has been growing continuously in recent years. Therefore, the objective of this work is to present preliminary investigations on the context, production, use, uses and trends in the market of cements developed based on magnesium. On the other hand, it is intended to identify existing technologies related to the process of obtaining magnesium salts. All this is analyzed with a view to a potential business opportunity coming from the use of waste from the lithium industry to obtain a by-product (magnesium salts) with commercial interest for the cement industry.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

INTRODUCCIÓN

Las salmueras que se procesan con el fin de obtener carbonato de litio, se someten a distintos procesos de purificación y concentración. Uno de los elementos que genera mayor interferencia es el magnesio; la mayoría de las empresas emplean la precipitación química con cal para eliminar magnesio, junto con parte del calcio y boro de las salmueras. De esta operación se obtiene un sólido gelatinoso constituido principalmente por hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) y yeso ($CaSO_4$). Este residuo podría separarse en sus componentes mayoritarios y ser empleado como aditivo en la industria del cemento. De manera aproximada, por cada tonelada de carbonato de litio, se obtiene entre 3 y 4 tn de $Mg(OH)_2$, lo que representa una gran disponibilidad de materia prima para la producción de cementos alternativos a base de magnesio.

Por otro lado, la industria cementera se encuentra ante diversos retos que incluyen el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, la escasez de materias primas, la constante elevación en la demanda de cementos y hormigones, crecientes problemas medioambientales relacionadas con el cambio climático, y una economía mundial en situación crítica. Cada tonelada producida de Cemento Portland Ordinario (CPO) libera en promedio una cantidad similar de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera, representando aproximadamente el 6% de todas las emisiones de carbono causadas por actividades humanas. Los compuestos ambientalmente sostenibles se estudian cada vez más y se utilizan en la práctica para reducir las emisiones de los procesos industriales y, por lo tanto, el deterioro gradual del medio ambiente. En este sentido, la sustitución de materia prima juega un papel fundamental en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en cualquier industria, lo que da como resultado productos más sostenibles y con menos emisiones de carbono [1]. Hasta la fecha, una de las formas más eficaces de reducir las emisiones de CO_2 durante la producción del Cemento Portland (CP), es reducir el contenido de Clinker mezclando cementos con materiales cementicios suplementarios (SCM). Además, dadas todas las implicaciones ambientales de la industria de la construcción, el interés por los materiales de construcción alternativos ha ido creciendo continuamente en las últimas décadas. El CP es el cemento más utilizado, dado que abarca un amplio rango de propiedades y posibilidades de uso, siendo a su vez un material económico. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado otros tipos de cementos más específicos que permiten ampliar el rango de trabajo y la aplicación de los mismos en otros campos de la tecnología. La búsqueda de una alternativa para el CP ha sido previamente descrita en la literatura, mostrando el gran potencial de cementos alternativos como los cementos a base de óxido de magnesio reactivo [2]. Actualmente, existen industrias que comercializan productos combinados de cemento con sales de magnesio.

En este trabajo se presentan indagaciones preliminares sobre el contexto, producción, utilización y usos de los cementos desarrollados a base de magnesio y referencias que permitan identificar las tecnologías existentes relacionadas con el proceso de obtención de sales de magnesio a partir del uso de los residuos de la industria litiera, para identificar la potencialidad del empleo de estos residuos como materia prima para la elaboración de cementos alternativos o verdes.

CEMENTOS A BASE DE MAGNESIO

Puntualmente, el magnesio se utiliza en la producción de diversos tipos de cemento, que se conocen comúnmente como "cementos de magnesia" o "cementos magnesianos". Estos cementos se caracterizan por su contenido significativo de magnesio y tienen propiedades particulares que los hacen útiles en aplicaciones específicas. También, recientemente, se ha verificado el uso de aglutinantes alternativos al CP, como por ejemplo el cemento de oxiclورو de magnesio (MOC: Magnesium Oxychloride Cement) [3] el cual es considerado como un material prometedor. A continuación, en la Tabla 1 se detallan algunos de los tipos de cementos que utilizan magnesio, así como también sus propiedades y usos.

Tabla1. Tipos de cementos de magnesio. Propiedades y usos.

Materias Primas	Cemento	Propiedades y Usos
MgCO ₃	Cemento de magnesita	Resistente al calor y los ácidos
		Industria química y estructuras expuestas a altas T.
MgO+ SiO ₂	Cemento de silicato de magnesio	Resistente al fuego, al calor y al ataque químico
		Materiales aislantes térmicos y revestimientos resistentes a altas T
MgO+MgCl ₂	Cemento de oxiclورو de magnesio (MOC)	Alta resistencia al fuego, no necesita curado en húmedo,
		baja conductividad térmica y buena resistencia a la abrasión
		Puede emplearse con diferentes agregados como fibras mejorando
		su resistencia y adherencia
MgO+MgSO ₄	Cemento de oxisulfato de magnesio (MOS)	Exhibe propiedades sobresalientes comoparado con el MOC
		Bajo peso, buena resistencia al fuego, baja conductividad térmica,
		alta resistencia al agua y buena protección del acero.
		Materiales livianos, aislantes eléctricos y resistentes al fuego.
		Alto costo de producción
Mg ₃ (PO ₄) ₂	Cemento fosfato de magnesio	Endurece rápidamente, tiene buena resistencia a la compresión
		Se emplea en situaciones donde se necesita una rápida fijación,
		por ejemplo: estructuras de concreto y rutas
MgO+K ₃ PO ₄	Cemento de mangesio-potasio-fosfato	Propiedades de adherencia excepcionales
		Recubrimientos y reparaciones de superficies de concreto
MgO +óxido de cromo	Cemento de magnesio-óxido de cromo	Resistente al fuego y al calor
		Revestimientos de hornos y chimeneas

En los últimos años, distintos grupos de investigación pusieron el foco en el desarrollo de cementos a base de magnesio. Tan et al. [4] desarrollaron un método para producir Cemento de fosfato de magnesio de alta resistencia a partir del magnesio obtenido como subproductos de la extracción del litio del lago salado de Qinghai. Wu et. al [5]

prepararon cemento de oxisulfato de magnesio (MOS) de bajo costo utilizando magnesia derivada de la calcinación del residuo de magnesio de la producción de LiCO_3 a partir de salmueras de un lago salado. Ellos concluyeron que reemplazando parte de la magnesia obtenida por calcinación del residuo rico en magnesio por light burn magnesia (óxido de magnesio obtenido por calcinación a bajas temperaturas) más el sembrado de 5. 1.7 MOS ($5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) para fortalecer la cristalización son estrategias viables para obtener cemento MOS con propiedades mejoradas. Tan et. al [6] presentaron un análisis sistemático exhaustivo de la literatura relevante para determinar futuros temas y direcciones de investigación en los desarrollos y aplicabilidad potencial de los materiales cementosos reactivos a base de magnesia (MOC). Estos son algunos de los trabajos que permiten a los lectores interesados indagar sobre la posibilidad de uso de los residuos para generar subproductos a base de magnesio con aplicación en la industria del cemento.

Con respecto a las salmueras de la Puna argentina, estas presentan diferentes composiciones dependiendo del salar de donde se extraen, así como también de la ubicación y profundidad de los pozos dentro de un mismo salar. En la Tabla 2 se muestra la composición de salmueras de diferentes salares de la Puna argentina.

Tabla 2. Composición de salmueras de la Puna argentina.

	g/cm ³	g/100g de salmuera								Mg ²⁺ /Li ⁺
		B ₂ O ₃	Li ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Cl ⁻	
H. Muerto*	1,21	0,159	0,066	0,152	9,181	0,681	0,845	0,061	14,948	2,34
Olaroz	1,21	0,222	0,092	0,182	9,296	0,568	0,906	0,047	16,420	1,98
Cauchari	1,19	0,209	0,075	0,175	9,755	0,450	1,230	0,051	14,850	2,33
Pocitos	1,20	0,053	0,006	0,226	9,445	0,434	0,984	0,045	14,966	40,05
Pastos Grandes	1,20	ND	0,043	0,400	9,760	0,830	0,904	0,044	15,160	9,29
Centenario	1,20	0,194	0,048	0,219	8,220	0,447	0,775	0,084	14,360	4,56
Pozuelos*	1,20	2,197	0,095	0,267	9,005	0,573	0,202	0,230	16,094	2,81
Rio Grande	1,21	ND	0,031	0,401	9,281	0,888	2,614	0,040	14,743	12,98
Rincón	1,20	0,048	0,037	0,338	9,302	0,721	1,165	0,050	15,980	9,15
Salinas Grandes	1,20	0,043	0,045	0,147	9,466	0,513	0,203	0,217	16,200	3,31
Diablillos*	1,11	0,185	0,070	0,164	6,353	0,657	0,673	0,062	10,589	2,32
Antofalla*	1,21	0,115	0,018	0,398	7,347	0,117	0,034	1,961	17,193	21,88

Para poder obtener carbonato de litio grado batería, la salmuera se purifica y concentra hasta cumplir con especificaciones comerciales; los iones Mg²⁺ deben eliminarse de la salmuera previa obtención del carbonato de litio. Dependiendo de la composición inicial de la salmuera el residuo obtenido presenta hidróxido de magnesio y yeso en mayores o menores proporciones, así como también un borato de calcio. Este residuo del proceso de encalado constituye una fuente de Mg²⁺ y yeso que, de separarse, podrían emplearse para la elaboración de cementos a base de magnesio.

MERCADO DE CEMENTOS “GREEN” O ECOLÓGICOS

Los cementos ecológicos o “green” son aquellos que se obtienen de la combinación del cemento tradicional con algún aditivo que le aporta características especiales. Estos cementos ecológicos no sólo reducen la huella de carbono de la construcción, sino que también ofrecen propiedades de resistencia al fuego y durabilidad. La creciente conciencia ambiental y las regulaciones más estrictas han impulsado su adopción en la industria, especialmente en proyectos de construcción sostenible. La producción de

cemento de magnesio emite significativamente menos CO₂ en comparación con los cementos convencionales.

En 2021, el mercado internacional de cementos green registró un valor de USD 1,83 mil millones, siendo el sector residencial el principal impulsor debido a la creciente demanda en construcción de viviendas y oficinas. La industria de la construcción está adoptando cementos ecológicos en respuesta a las preocupaciones por el cambio climático, la contaminación y la preservación de recursos naturales. Adicionalmente a esto, se anticipa un aumento en la demanda de materiales de construcción sostenibles a medida que el sector se expande, promoviendo así el crecimiento del mercado del cemento ecológico. Además, las regulaciones gubernamentales más estrictas sobre el uso de materiales sostenibles benefician a la industria. El respaldo de la investigación y desarrollo continuo por parte de los fabricantes promete mejoras constantes en los productos y respalda el crecimiento de la industria en el período de pronóstico [7].

A nivel mundial los cementos especiales también conocidos como cementos “green” superaron los USD 600 millones en el 2019 y se prevé que el mercado crezca hasta el 2026 con una tasa del 4,8% anual [8]. Por otro lado, Bezinga Pro, pronostica que en el periodo 2023-2030 se espera que el mercado del cemento con fosfato de magnesio tenga un crecimiento anual de un 8,3%, lo que permitiría pensar que existen grandes oportunidades para incursionar con desarrollos tecnológicos en procesos o productos [9]. Actualmente existen más de 20 empresas que lideran el mercado de cementos tradicionales y ecológicos, las mismas se observan en la Tabla 3. Cabe destacar que algunas se repiten debido a que son líderes en distintas categorías.

Tabla 3: Empresas líderes en cementos tradicionales y ecológicos. Fuentes:[10],[11] y [12]

Cementos ecológicos	Cemento tradicional LATAM	Cemento tradicional en el mundo
HeidelbergCement AG. LafargeHolcim Ltd. UltraTech Cement Ltd. Taiwan Cement Corporation, ACC Limited. Taiheiyo Cement Corporation, Anhui Conch Cement. CEMEX SAB de CV Ecocem Ireland Ltd. Calera Corporation Green Island Cement Limited	Votorantim Cimentos CEMEX S.A.B. de C.V. LOMA NEGRA. InterCement INDUSTRIAL CERRO BLANCO S.A.	China National Building Material Co., Ltd. Anhui Conch Cement Company Limited LafargeHolcim HeidelbergCement Jidong Development Group Co., Ltd. UltraTech Cement Ltd Shandong Shanshui Cement Group Limited (Sunnsy) Huaxin Cement Co., Ltd. CEMEX Cemento Hongshi (Cemento León Rojo)

En Argentina, Loma Negra posee un cemento CPC 50 Evolución (Cemento Portland Compuesto) que presenta alta resistencia a la compresión, mayor rendimiento, a la vez que logra disminuir sensiblemente las emisiones de gases de efecto invernadero, minimizar la huella carbono y mantener los más altos estándares de calidad. Por otro lado,

Holcim, posee un producto denominado ECO, aunque no especifica el motivo del empleo de esa palabra.

CONCLUSIONES

La tendencia en la industria del cemento es desarrollar y elaborar cementos con distintos aditivos y/o materia prima que permita mejorar sus propiedades y disminuir la contaminación ambiental en sus procesos de fabricación. La investigación de mercado sugiere un crecimiento interesante en el empleo y producción de cementos a base de magnesio. En cuanto a la obtención de sales de magnesio a partir de los residuos de la industria litiera, se observa un crecimiento marcado en la cantidad de papers a lo largo de los años 2000-2023 y 2024. También, se encontraron algunas patentes sobre la obtención de sales de magnesio a partir de salmueras. Del análisis preliminar de la información relevada se observa que existe un nicho para el aprovechamiento de sales de magnesio, obtenidos a partir de residuos de la industria litiera en Argentina. Debe tenerse en cuenta que, dependiendo de la salmuera de origen y el método de procesamiento escogido, los residuos tendrán diferente composición química por lo que la recuperación de magnesio deberá adaptarse a cada caso en particular. Lo expuesto en este trabajo muestra la conveniencia de fomentar la investigación en este ámbito.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CIUNSA y al COFECyT (PFI) por financiar esta investigación y la presentación de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] U. Mishra, S. Sarsaiya, y A. Gupta, «A systematic review on the impact of cement industries on the natural environment», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29 (13), pp. 18440-18451, 2022. doi: 10.1007/s11356-022-18672-7.
- [2] K. D. Ramírez Moreno. Desarrollo de un material compuesto de matriz cerámica de óxido de magnesio para aplicaciones en el sector de la construcción. [Tesis para optar el título de Doctor en Ingeniería]. Universidad Pontificia Bolivariana, Escuela de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, 2023.
- [3] Y. Nie, J. Lu, Z. Liu, D. Meng, Z. He, y J. Shi, «Mechanical, water resistance and environmental benefits of magnesium oxychloride cement incorporating rice husk ash», *Sci. Total Environ.*, vol. 849, n.o April, p. 157871, 2022. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157871.
- [4] Y. Tan, H. Yu, Y. Li, C. Wu, J.M. Dong, J. Wen, Magnesium potassium phosphate cement prepared by the byproduct of magnesium oxide after producing Li_2CO_3 from salt lakes, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13543–13551.
- [5] Wu C., C. Chen, H. Zhang, Y. Tan, H. Yu. Preparation of magnesium oxysulfate cement using magnesium-rich byproducts from the production of lithium carbonate from salt lakes. *Construction and Building Materials* 172 (2018) 597-607.
- [6] Y. Tan, C. Wu, H. Yu, Y. Li, J. Wen, Review of reactive magnesia-based cementitious materials: Current developments and potential applicability, *Journal of Building Engineering*, 40 (2021) 102342. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102342>.
- [7] <https://www.linkedin.com/pulse/discovering-green-cement-market-2023-new-technologies>
- [8] <https://www.gminsights.com/industry-analysis/green-cement-market>

[9]<https://www.benzinga.com/pressreleases/23/08/33729021/the-report-on-the-magnesium-phosphate-cement-market-evaluates-its-growth-prospects-from-2023-to-203>)

[10]<https://www.linkedin.com/pulse/discovering-green-cement-market-2023-new-technologies>

[11]<https://www.informesdeexpertos.com/blogs/las-principales-empresas-del-cemento-en-america-latina>

[12] <https://firmsworld.com/es/top-10-cement-companies-in-world-2020/>

OTRAS TÉCNICAS APLICADAS AL PROCESAMIENTO DE MINERALES

XVI Jornadas Argentinas de
Tratamiento de Minerales
2023

EFFECTO DE MICROONDAS EN UN MINERAL REFRACTARIO DE Au CON PREG-ROBBING

MICROWAVE EFFECT ON A REFRACTORY ORE OF Au WITH PREG-ROBBING

Vanesa L. Bazan¹, Ayelen Lopez¹, Ariel Maratta¹, Gastón Villafañe¹

¹CONICET, IIM, F.I. UNSJ. Av. Libertador General San Martín 1109 (O) Capital, San Juan, Argentina

bazan@unsj.edu.ar

RESUMEN

Los minerales auríferos en la actualidad presentan una composición química cada vez más compleja debido a las características de las menas. Especies de metales preciosos en estado nativo son cada vez más escasos. Dicha complejidad mineralógica da paso a fenómenos de refractariedad; los problemas que se derivan del oro refractario tienen las siguientes causas como son el encapsulamiento físico de partículas de oro diseminadas (normalmente de tamaño inferior a unos pocos micrómetros) dentro de un mineral no reactivo e inmune a la lixiviación debido a la interferencia química por uno o varios de los componentes en el proceso de lixiviación con cianuro.

En una cianuración convencional existe una notable reducción en la disolución de valores de los metales de interés, conocido como efecto Preg –Robbing, que la granulometría (a menor tamaño de partícula o su equivalente a mayor número de malla) puede modificar su porcentaje de recuperación usando diferentes técnicas como la calcinación y posterior extracción de oro por cianuración obteniéndose una gradiente positiva en la extracción.

Esto ha impulsado a estudiar nuevas tecnologías o alternativas enfocadas sobre el tratamiento de minerales de difícil recuperación, dentro de las cuales se encuentra el procesamiento aplicando microondas (MO) sobre minerales refractarios. En este caso, este tipo de radiación tiene potencial aplicación en el tratamiento de minerales y procesos de recuperación de metales

En este trabajo, se propone tratar un mineral del tipo refractario y someterlo a tratamiento de microondas, el cual provocará micro fracturas debido a sus vibraciones electromagnéticas y proporcionará caminos para la extracción de los metales deseables, aumentando de esta manera la recuperación metalífera, incluyendo aquellos que se hallan en contenidos extremadamente bajos o encapsulados.

Para la recuperación de productos de alto valor o el tratamiento de materiales de bajo tonelaje, la energía de microondas puede ofrecer una ventaja considerable sobre el proceso convencional. Esto además permite aprovechar las ventajas de la técnica para disminuir las emanaciones hacia el medio ambiente y aumentar el rendimiento del proceso en sí, brindando una oportunidad de mejora a la industria de la metalurgia extractiva del país.

Palabras Claves: Minerales refractarios, Microondas, Preg –Robbing

ABSTRACT

The minerals of gold currently have an increasingly complex chemical composition due to the characteristics of the ores. Species of precious metals in their native state are increasingly scarce. Said mineralogical complexity gives way to refractoriness phenomena; problems arising from refractory gold have the following causes such as the physical encapsulation of disseminated gold particles (usually smaller than a few micrometers in size) within a non-reactive mineral immune to leaching due to chemical interference by one or several of the components in the cyanide leaching process

In a conventional cyanidation there is a notable reduction in the dissolution of the values of the metals of interest, known as the Preg-Robbing effect, which the granulometry (at a smaller particle size or its equivalent to a higher mesh number) can modify its recovery percentage. using different techniques such as calcination and subsequent extraction of gold by cyanidation, obtaining a positive gradient in the extraction.

This has prompted the study of new technologies or alternatives focused on the treatment of difficult-to-recover minerals, among which is the processing applying microwaves (MW) on refractory minerals. In this case, this type of radiation has potential application in mineral treatment and metal recovery processes.

In this work, it is proposed to treat a refractory-type mineral and submit it to microwave treatment, which will cause micro-fractures due to its electromagnetic vibrations and provide paths for the extraction of desirable metals, thus increasing metalliferous recovery, including those found in extremely low or encapsulated contents.

For the recovery of high value products or the treatment of low tonnage materials, microwave energy can offer a considerable advantage over the conventional process. This also allows taking advantage of the technique to reduce emissions into the environment and increase the performance of the process itself, providing an opportunity for improvement to the extractive metallurgy industry in the country.

INTRODUCCION

El oro es un metal precioso altamente estable y puede obtenerse de minerales que pueden ser clasificados como mineral de molienda no refractarios y aquellos minerales denominados refractarios. Estos últimos son aquellos difíciles de tratar para la liberación del oro por métodos convencionales como cianuración [1]. La limitada extracción de oro de estos minerales ocurre por el efecto preg-robbing que se define como la adsorción de los complejos de oro-cianuro formados durante la lixiviación [2-4]. El efecto preg-robbing depende de la naturaleza del mineral refractario y por lo tanto es indispensable su caracterización. Se ha identificado que la capacidad preg-robbing de minerales refractarios que contienen materiales carbonáceos se relaciona con la madurez de la estructura del carbón orgánico en una escala de amorfo a grafítico [4, 5].

En este aspecto se han propuesto rutas de tratamientos alternativos que ayudan a la cianuración como lo es el uso de sistemas de microondas. El calentamiento por microondas depende de la composición del mineral, y así las sustituciones elementales afectarían el comportamiento de un mineral en un campo eléctrico. La interacción de microondas con minerales es poco conocida. Así, es fundamental la comprensión de cómo la energía de microondas interactúa con los minerales es la clave para desbloquear la tecnología para su uso en las industrias de procesamiento de minerales.

Nanthakumar et al. investigaron el calentamiento por microondas de un mineral de oro refractario, como método alternativo y se compararon los resultados con los obtenidos por métodos convencionales. El calentamiento indirecto por microondas eliminó aproximadamente el 94% del carbón orgánico, por tal motivo se lograron recuperaciones de más del 98% después de la lixiviación con cianuro. [6]

Walkiewicz et al. demostraron que el calentamiento rápido del mineral que contiene minerales absorbentes de energía de microondas en una matriz de ganga no absorbente genera térmicamente estrés. Este estrés térmico provocó microfracturas a lo largo de los límites de los granos minerales; como resultado, dicha muestra de mineral se vuelve más modificable para la lixiviación. [7]

En el presente trabajo se propone un tratamiento de dos minerales auríferos los cuales son calificados en minerales refractarios debido a la presencia de especies carbonáceas en su mineralogía; las cuales no permite una alta recuperación de los metales deseables de Au. Es por tal motivo que se propone un pre-tratamiento con microondas generando un calentamiento de las partículas que producirá una transformación química de las especies no deseadas y la generación de microgrietas que facilitara la posterior recuperación por métodos tradicionales como lo es la cianuración.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se trabajan con dos muestras del tipo refractarias con pre-robbing. Una con denominación Santiago (Stgo) y otra con denominación MO-UG, ambas muestras provienen de pórfidos de minerales con Au y Ag, de los cuales se han realizado anteriormente cianuración teniendo muy baja recuperación de Au.

Se programa realizar el siguiente esquema de tratamiento de la muestra:

Análisis químico.

Se realiza una caracterización química de las cabezas para determinar la composición química de las muestras a estudiar.

Se preparó una porción para análisis de mineral de aproximadamente # 100 en donde se determinan los siguientes elementos. Au, Ag, C Total, y C Orgánico.

Los análisis de Au y Ag se realizaron mediante el método de Fire Assay mientras que los análisis de metales se realizaron por digestión acida y posterior lectura por AA, Perkin Elmer PinaAcle 900T.

Con respecto al C, el analito se analiza, por su producto de descomposición que se volatiliza a una temperatura adecuada, se pesa el residuo y por diferencia se determina el peso del carbón.

Tratamiento Térmico.

Se someten ambas muestras al tratamiento con Microondas (MO) en crisoles de teflón la muestra tratada fue de 10 g con una relación de 10/1 (S/L) de H₂O.

Las muestras fueron sometidas a diferentes las variables operativas dentro del microondas como tiempo de exposición 5 a 30 minutos y potencia en Watt de 90 a 900W.

Lixiviación con Cianuro.

Posteriormente se pesa 100g de muestra para realizar el proceso de cianuración, con un acondicionamiento de la muestra con cal hasta llegar a un pH de 10,5, con relación S/L: ½, con una concentración de CN:1000 ppm y una duración: 72 hr. Al final la prueba se analiza la concentración de Au y Ag mediante lectura directa por el AA, Perkin Elmer PinAcle 900T. Y los sólidos se analizaron para realizar el balance metalúrgico mediante el método Fire Assay.

RESULTADOS

El tratamiento térmico, demuestra que mientras se le entrega potencia a la muestra esta aumenta su temperatura en forma lineal, hasta una potencia en donde tiene a una asíntota, como se muestra en la Figura 1.

Una vez identificadas las potencias donde llega la máxima temperatura de exposición se hace un análisis si el tiempo de exposición influye en la temperatura dentro de la muestra, como se muestra en la Figura 2 y Figura 3.

Con los datos obtenidos se procede a trabajar con dos parámetros definidos de Muestra MO-UG a 900W y muestra Stgo a 750W, a un tiempo de 5 minutos en ambos casos, posteriormente se procede a realizar en ensayos de lixiviación por cianuración.

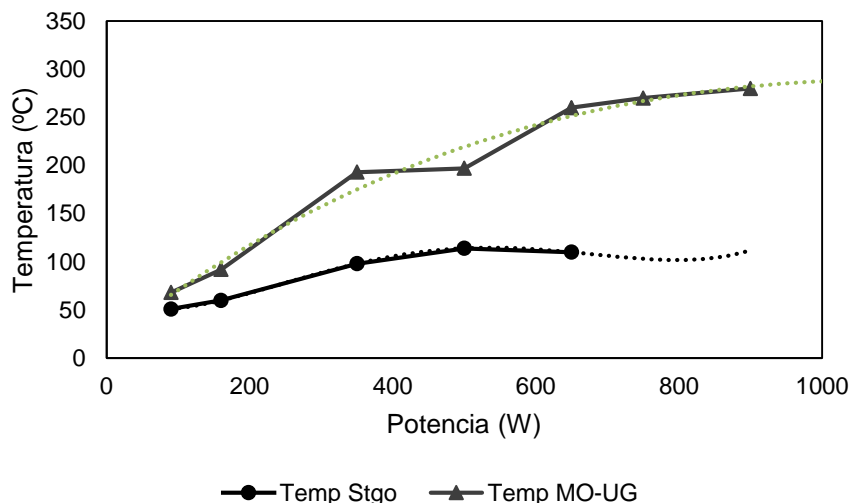


Figura 1- Relación Potencia – Temperatura de exposición.

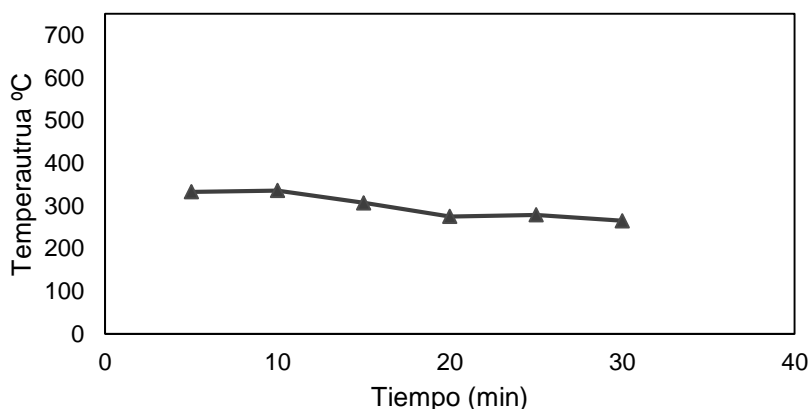


Figura 2- Relación Potencia 900 W – Temperatura de exposición en muestra MO-UG

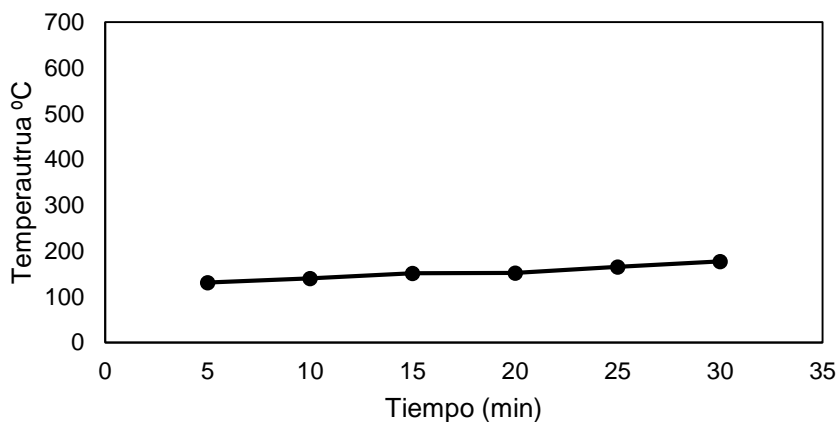


Figura 3- Relación Potencia 750 W – Temperatura de exposición en muestra Stgo

Los resultados de la recuperación de cianuración para Au se describen en la figura 4. En donde se puede observar el tratamiento con cianuración y la muestra sometida a un tratamiento con microondas más el proceso de cianuración.

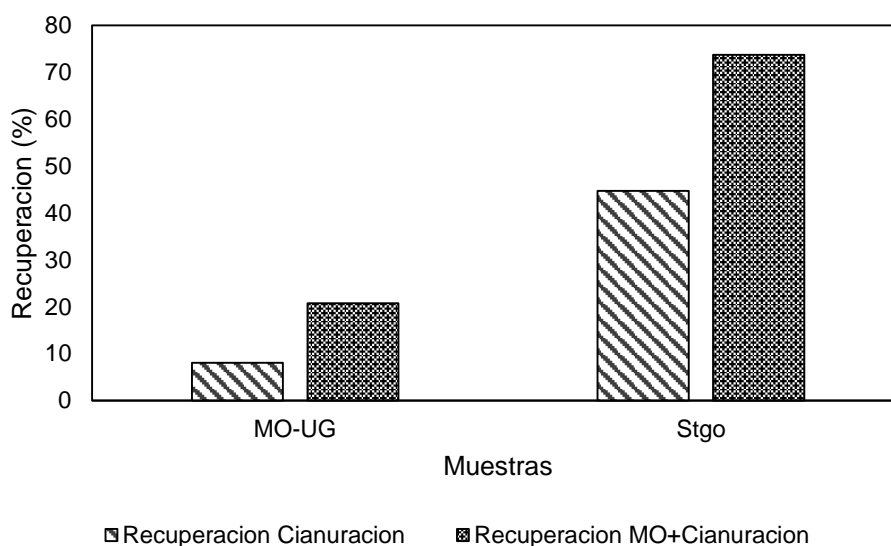


Figura 4. Recuperación de Au por cianuración vs cianuración +MO

Con el objeto de identificar los procesos ocurridos se identifica en cada muestra tratada la diferencia de carbón obtenidos, en la tabla 1.

Tabla 1. Concentración de Carbón.

Muestra	Carbón (%)	ΔC (%) después de ser tratada
MO-UG	8.46	0.99
Santiago	27.89	4.91

DISCUSIONES

Las muestras a tratar se consideran material refractario por la cantidad de materia carbonosa presente la cual provoca el proceso de pre-robbing y no permite la recuperación del metal deseable con lixiviación con cianuro, llegando a obtener una recuperación de 8.06% de Au en la muestra MO-UG y una recuperación de 44.7% en la muestra Stgo.

Posterior al tratamiento de microondas se observa un notable aumento entre el 15 a 20% de recuperación de Au en ambas muestras lo que muestra un avance significativo en la obtención del metal, no obstante, no es óptima la recuperación del metal deseado.

Analizando los datos obtenidos podemos dilucidar lo siguiente; la oxidación por tostación se consideró uno de los métodos preferidos para la materia carbonosa en minerales de oro carbonosos [8-9]. Sin embargo, la eficiencia de eliminación de carbono se analizó en algunos casos por diferentes investigadores utilizaron el método de calentamiento selectivo por microondas, pero la respuesta al microondas fue diferente debido a las diferentes propiedades del mineral, como se demuestra en nuestras menas que no llegan a una relevante recuperación de metal deseado.

Esto se puede justificar a que solamente se produjeron micro fisuras debido al tratamiento térmico, sin embargo no se ha producido una reacción química de oxidación del carbón

ya que según Hanxin Xiao et al [10]; la temperatura de tostado por oxidación podría determinarse en 650 °C para eliminar rápidamente el carbono orgánico y el carbono grafitico del mineral, en la figura 2 y 3 se puede observar que no se llega a esa temperatura de tratamiento dentro de la muestra y además se puede observar en la Tabla 1 que la diferencia de C entre la entrada y salida no es de relevancia, lo cual claramente demuestra que el porcentaje de aumento de recuperación solo se debe a las micro fisuras producidas por las microondas.

CONCLUSIONES

El tratamiento de microondas favoreció la recuperación de Au en muestras con pre-robbing aumentando la recuperación casi en un 20%.

Sin embargo, no se llegó al óptimo de recuperación debido a que no se llegó a la temperatura de oxidación de C dentro de la muestra, por lo que se proponer para posteriores estudios agregar reactivos químicos que favorezcan una reacción tipo exotérmica y de esta manera generar el aumento de temperatura y favorecer el proceso de oxidación.

Claramente se puede determinar que el aumento de la recuperación se debe a las microfisuras generadas durante el tratamiento de microondas, debido a su onda vibratorias en la superficie del mineral.

REFERENCIAS.

1. M. Helm, J. Vaughan, W. Staunton, and J. Avraamides, "An investigation of the carbonaceous component of preg-robbing gold ores," in World gold conference, pp. 139-144., 2009
2. P. Afenya, "Treatment of carbonaceous refractory gold ores," Minerals Engineering, vol. 4, no. 7-11, pp. 1043-1055, 1991.
3. O. P. Karthikeyan, A. Rajasekar, and R. Balasubramanian, "Bio-oxidation and biocyanidation of refractory mineral ores for gold extraction: a review," Critical Reviews in Environmental Science and Technology, vol. 45, no. 15, pp. 1611-1643, 2015.
4. W. S. Ng, Q. Wang, and M. Chen, "A review of Preg-robbing and the impact of chloride ions in the pressure oxidation of double refractory ores," Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, pp. 1-28, 2020.
5. R. Santiago and A. Ladeira, "Reduction of preg-robbing activity of carbonaceous gold ores with the utilization of surface blinding additives," Minerals Engineering, vol. 131, pp. 313-320, 2019.
6. B. Nanthakumar., C.A. Pickles, S. Kelebek, Microwave treatment a double refractory gold ore, Minerals Engineering, Vol.120, pp.1109-1119. 2007
7. J.W. Walkiewicz, G. Kazonich, S.L. McGill, Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. Mineral and Metallurgical Processing, 5 (1), 39-42. 1988.
8. R.R. Fernández, H.Y. Sohn, K.M. Levier Process for treating refractory gold ores by roasting under oxidizing conditions Miner. Metall. Proc., 17 pp. 1-6. 2000
9. H. Li, W. Xiao, J.P. Jin, Y.X. Han Oxidation roasting of fine-grained carbonaceous gold ore: The effect of aeration rate Minerals-Basel, 11 ;(2021)
10. X Hanxin, J Jianping, H Fayu, H Yuexin, S Yongsheng, T Zhidong, D Zaizheng, Accelerating the decarbonization of carbonaceous gold ore by suspension oxidation roasting towards the improvement of gold leaching efficiency, Advanced Powder Technology, Volume 33, Issue 11, 2022

ESTUDIO DE CLORACIÓN DE MINERALES DE PLOMO APLICADO A LA MUESTRA DE UN ANTIGUO RELAVE MINERO DE SAN LUIS

STUDY OF CHLORINATION OF LEAD-BEARING MINERALS APPLICATED TO A SAMPLE OF AN OLD MINING TAILING FROM SAN LUIS

Escudero A.A.D.^{1/2}, Fuentes M.N.², Rosales G.D.², González J.A.^{1/2}

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI, CONICET - UNSL), Almirante Brown 1455, 5700, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN, UNCuyo) e Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB, CONICET - UNCuyo), Padre Jorge Contreras 1300, 5500, Argentina.

Contacto: *descudero@email.unsl.edu.ar*

RESUMEN

Actualmente, existen en nuestro país múltiples depósitos de residuos mineros abandonados, procedentes de la concentración de minerales realizada en épocas previas a la sanción de las normativas regulatorias de la actividad minera. Tales residuos podrían contener cantidades significativas de minerales metálicos, factibles de ser aprovechados. Aun así, las concentraciones de metales en los residuos mineros suelen ser bajas, dificultando la aplicación de métodos convencionales de extracción, como la pirometalurgia a altas temperaturas. Por este motivo, es preciso estudiar métodos alternativos de extracción de metales en depósitos de baja ley. En este trabajo se presenta el estudio de una vía alternativa para la recuperación de plomo mediante la cloración de minerales de plomo (galena, anglesita y plumbojarosita) con $MgCl_2$ aplicado a la muestra de un antiguo relave minero de San Luis, a bajas temperaturas.

En la provincia de San Luis, Argentina, se ubica La Estancia, una antigua mina de oro, plata y plomo. En el sitio se encuentran escombreras y un relave, el cual posee cantidades significativas de minerales de plomo.

El estudio de extracción de plomo inicialmente se realizó mediante la cloración a baja temperatura de los minerales de plomo con cloruro de magnesio, a fin de analizar sus comportamientos individuales, y seguido se aplicó a una muestra del relave. El seguimiento de la reacción de cloración de los minerales se realizó por termogravimetría. En tanto que, los cambios de las fases cristalinas producidas durante la calcinación se analizaron mediante DRX.

Los resultados obtenidos indican que la cloración de los principales minerales de plomo, galena y anglesita, resulta efectiva en las condiciones estudiadas. En tanto, la eficiencia disminuye para la plumbojarosita en la cual debe utilizarse mayor cantidad del agente clorante. Estos resultados se ven reflejados en los ensayos de cloración aplicados a la muestra del relave, lo cual indica que la extracción de plomo a partir de los minerales presentes en el relave de la mina La Estancia es factible mediante cloración con $MgCl_2$ a bajas temperaturas.

Palabras clave: cloración, plomo, pirometalurgia.

ABSTRACT

Nowadays, we can find several abandoned mining residue deposits in Argentina, derived from mineral concentration carried out in a time before the approval of regulatory rules of mining activity. These residues could contain significant quantities of metallic minerals feasible to be recovered. However, the metallic concentrations of these mining residues are generally low, making the application of conventional extractive methods, such as high temperature pyro-metallurgy, difficult. Thereby, alternative extraction methods of metals present at low concentrations require to be studied. In this work, we present the study of an alternative route for the recovery of lead by chlorination with $MgCl_2$ at low temperatures of Pb-bearing minerals (galena, anglesite, Pb-jarosite) applied to a sample of an antique mining tailing from San Luis.

La Estancia, an antique Au-Ag-Pb mine, is located in the province of San Luis, Argentina. This mining site contains waste dumps and a tailing; the latter contains significant quantities of Pb-bearing minerals.

First, the study of lead extraction was performed by chlorination at low temperature with magnesium chloride on Pb-bearing minerals, to analyse their individual behaviour, and then it was applied to a tailing sample of La Estancia. The reactions of minerals were monitored by thermogravimetric analysis. Furthermore, crystalline phase changes produced during calcination were analysed by XRD.

The chlorination of the main Pb-bearing minerals, galena and anglesite, was efficient in the studied conditions. Whereas the efficiency of chlorination of Pb-jarosite was low, this may indicate the quantity of the chlorinating agent should be increased. These results are reflected in the chlorination of the tailing sample; that indicate the lead extraction of minerals present in the tailing of La Estancia mine is feasible by chlorination with $MgCl_2$ at low temperatures.

Keywords: chlorination, lead, pyro-metallurgy.

INTRODUCCIÓN

La producción de plomo se realiza a partir de fuentes primarias y secundarias. Los yacimientos de plomo suelen contener un 10% del metal, el cual se presenta generalmente como el mineral galena (PbS). Usualmente el tratamiento de los minerales consta de etapas de conminución, concentración y fundición en altos hornos [1].

La producción de plomo secundario resulta en el ahorro de un 60-65% de energía, comparado con la producción primaria. Actualmente la principal fuente de plomo secundario son las baterías agotadas de vehículos, las cuales poseen altos contenidos del metal (60% Pb, 15% PbO_2 , 12% $PbSO_4$) [2]. Otras fuentes secundarias posibles son los relaves mineros derivados de los procesos de concentración del plomo primario, los cuales pueden contener cantidades significativas del metal.

La mina La Estancia, San Luis, Argentina, fue explotada por minerales de oro, plata y plomo desde principios del 1900 hasta 1940 [3]. En aquella época no existían normas regulatorias para el cierre de las minas que contemplaran la estabilización de los residuos y la restauración del medioambiente, sólo se abandonaban. Debido a esto, en el sitio aún se hallan varias escombreras y un depósito de relaves. La caracterización de una muestra del relave indica que dicho residuo minero se compone principalmente de cuarzo, mica, galena, anglesita y plumbojarosita.

En cuanto a los métodos de extracción del plomo, usualmente, se aplica la pirometalurgia a altas temperaturas ($1260^\circ C$), para lo cual se precisa de un concentrado con alrededor del 70% de galena. Otro método de interés, que ha sido estudiado para la recuperación de diversos metales, es la pirometalurgia de cloración. Éste se basa en la acción del Cl_2 o un

compuesto clorante mediante el cual, en un sistema cerrado y a temperaturas moderadas, se produce la reacción de formación de los cloruros metálicos siendo éstos solubles en agua y varios de ellos volátiles a altas temperaturas, permitiendo así su fácil recuperación y separación. Además, diversas publicaciones que demuestran que el plomo puede ser extraído selectiva y eficientemente por este método como PbCl_2 a partir de fuentes variadas, como relaves de pirita acompañados de galena, baterías agotadas de plomo y tubos de cátodo de difracción [4].

La bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) puede ser utilizada como agente clorante en la pirometalurgia de cloración. Este mineral es un subproducto de la industria del litio en Argentina, se obtiene mediante la evaporación de los salares y tiene un escaso aprovechamiento en la actualidad [5].

En este trabajo se presentan los resultados de los estudios de cloración con MgCl_2 a baja temperatura de los minerales de plomo (galena, anglesita y plumbojarosita) aplicado a una muestra del relave de la mina La Estancia.

METODOLOGÍA

Materiales y equipamiento

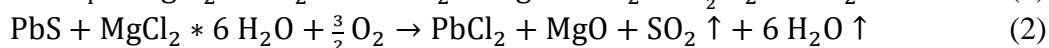
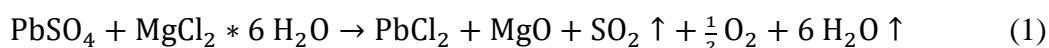
Para realizar los ensayos de cloración se utilizaron y prepararon los siguientes minerales:

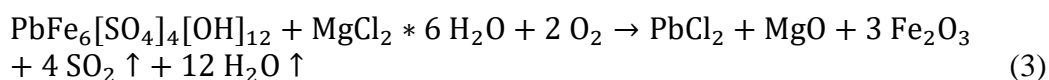
- A. Anglesita. La obtención del mineral en su forma natural resulta dificultosa, dado que se presenta como alteración superficial de la galena; por esto, se la sintetizó utilizando nitrato de plomo y sulfato de amonio disueltos en agua, el producto se filtró y secó.
- B. Galena. Se adquirieron muestras naturales del mineral, las cuales presentaban zonas con minerales de alteración. A fin de obtener una galena pura, el mineral se molió, se lavó con una solución de NaOH al 6%, se centrifugó y se secó.
- C. Plumbojarosita. El mineral se obtuvo por tamizado de la muestra del relave ya que predomina en las partículas más finas (- #400).
- D. Muestra del relave. La muestra extraída del relave de la mina La Estancia simplemente fue molida. Ésta se compone de aproximadamente 30% de plumbojarosita, 10% de galena y 7% de anglesita, siendo el resto minerales de ganga como cuarzo y micas.
- E. Cloruro de magnesio. El compuesto utilizado se presenta hexa-hidratado con calidad analítica en forma de cristales blanquecinos. El mismo se molió y se reservó dentro de una estufa a 70°C , ya que es un compuesto altamente higroscópico.

Los materiales y equipos utilizados para la preparación de las mezclas fueron: vasos de precipitados, espátulas metálicas, mortero de cerámica, estufa de secado y balanza analítica. En tanto que, para la calcinación se utilizaron crisoles de cuarzo y un horno tubular (reactor) con entrada de aire y trampa de compuestos volátiles. Por último, para el análisis de las fases minerales se utilizaron equipos de difracción de rayos X marca Rigaku Ultima VI y Rigaku D-MAX IIIIC, con lámparas de Cu y Cr , respectivamente.

Procedimiento

Para la preparación de las mezclas, inicialmente se plantearon las probables reacciones esperadas entre los minerales de plomo con el cloruro de magnesio:





Luego, se calculó el peso de cloruro de magnesio necesario para la reacción de todos los minerales de plomo. Las proporciones de mineral/reactivo de las mezclas se definieron considerando las cantidades estequiométricas necesarias para la reacción y el contacto entre todas las partículas. Las mezclas resultaron en:

- Mezcla A: 60% de anglesita y 40% de cloruro de magnesio.
- Mezcla B: 50% de galena y 50% de cloruro de magnesio.
- Mezcla C: 25% de plumbojarosita y 75% de cloruro de magnesio
- Mezcla D: 25% de muestra del relave y 75% de cloruro de magnesio.

Para cada mezcla, se pesó, molió y homogeneizó el material en un mortero. Dentro de un crisol de sílice se pesaron aproximadamente 300 mg de mezcla y se procedió a la calcinación. Los ensayos de calcinación se realizaron mediante dos metodologías:

- I. Las mezclas se calcinaron a 400, 450 y 480°C por 2 horas. El crisol con la mezcla se pesó al inicio y al final de cada calcinación. Los productos se analizaron por DRX.
- II. Las calcinaciones de las mezclas se realizaron aumentando la temperatura del horno de a 90°C cada 30 minutos, iniciando en 120°C hasta 480°C. El crisol con la mezcla se pesó antes de cada aumento de temperatura para calcular, posteriormente, el porcentaje de pérdida de masa y trazar las curvas termogravimétricas. También se calcinó el agente clorante para observar la pérdida de masa correspondiente a su deshidratación.

RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de los productos obtenidos luego de las calcinaciones de la mezcla A mediante la metodología I. Puede observarse que a 400°C (a) predomina la anglesita (PbSO_4) y hay formación de cotunita (PbCl_2); a 450°C (b) aún se identifica anglesita y a 480°C (c) predomina cotunita con presencia de sulfato de magnesio. Este resultado indica que para la mezcla A la reacción principal fue la siguiente:



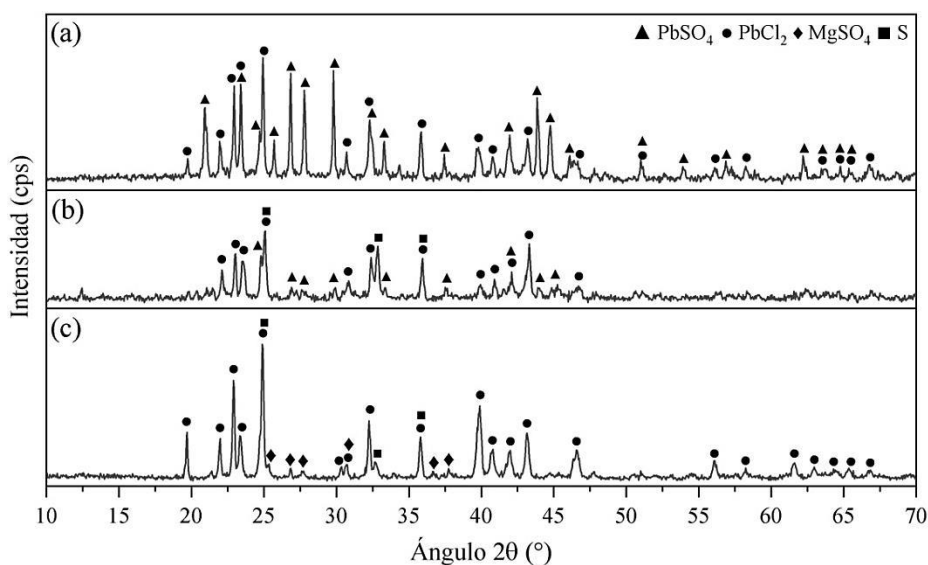


Figura 1. Difractograma de los productos de calcinación de la mezcla A mediante la metodología I, a 400°C (a), 450°C (b) y 480°C (c).

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de los productos de calcinación a 480°C mediante la metodología I, del resto de las mezclas: B (a), C (b) y D (c). En todos los casos se identificaron picos de cotunita y periclasa (MgO); además no se identifican picos correspondientes a los minerales iniciales, lo cual indica que se produjeron las reacciones esperadas. En los difractogramas de las mezclas C y D se identifica también cuarzo y hematita (Fe₂O₃), cuyo hierro proviene de la plumbojarosita.

Dado que a 480°C se obtiene una conversión total de los minerales portadores de plomo a cotunita y que dicho compuesto posee un punto de fusión de 501°C, se determinó que la temperatura máxima ensayada es la óptima para la cloración de los minerales.

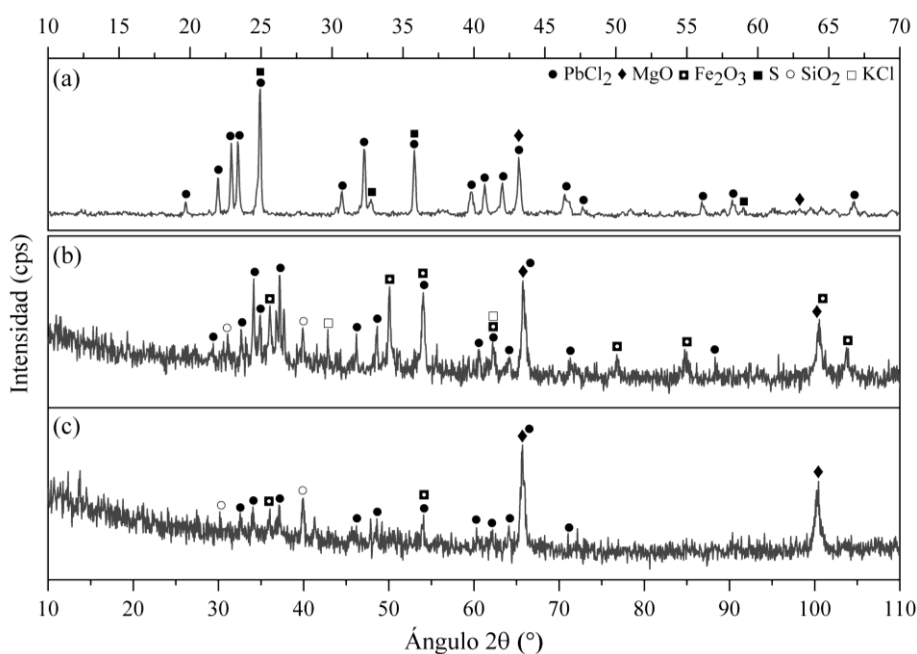


Figura 2. Difractogramas del producto de calcinación a 480°C mediante la metodología I de las mezclas B (a), C (b) y D (c).

Del análisis termogravimétrico de los ensayos de calcinación mediante la metodología II, a modo teórico y considerando las reacciones esperadas (2, 3 y 4), se calcularon las siguientes pérdidas de masa: 21% para la mezcla A, 28% para la mezcla B y 40% para la mezcla C. Gran parte de la pérdida de masa de las mezclas correspondería a la deshidratación del cloruro de magnesio, el cual puede perder hasta un 67% de su masa y otra parte correspondería a la volatilización de compuestos de azufre.

En la Figura 3, se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas luego de calcular la pérdida de masa por calcinación de las mezclas y del agente clorante mediante la metodología II. Puede observarse que el cloruro de magnesio es el compuesto que mayor cantidad de masa pierde; debido a la forma de la curva puede estimarse que alcanza la deshidratación total entre los 300 y 390°C, donde prácticamente no se observan variaciones. La pérdida de masa a mayor temperatura puede corresponder a la siguiente reacción:



Las pérdidas de masa de las mezclas A y B son de 25 y 32%, respectivamente, lo cual es acorde a lo estimado ya que se agregó en ambas mezclas un excedente de cloruro de magnesio respecto del estequiométrico. La mezcla A es la que menos masa pierde debido a la reacción directa del magnesio con el ion sulfato de la anglesita. Mientras que en la mezcla B el magnesio forma periclase y la mayor parte del azufre se libera como $\text{SO}_2(\text{g})$. Esto permite asegurar que las principales reacciones sucedidas corresponden a las planteadas en las ecuaciones (2) y (4).

A la vez, se observa que las pérdidas de masa de las mezclas C y D son mayores, disminuyen casi en un 60% de su peso, y presentan un comportamiento similar entre sí. Una pérdida levemente menor ocurre para la mezcla D, la cual corresponde a la muestra del relave; ésta se compone principalmente de plumbojarosita con galena y anglesita. El mayor porcentaje de pérdida de masa de dichas mezclas corresponde a la deshidratación del cloruro de magnesio, dado que la cantidad de agente clorante fue mayor a la del estequiométrico.

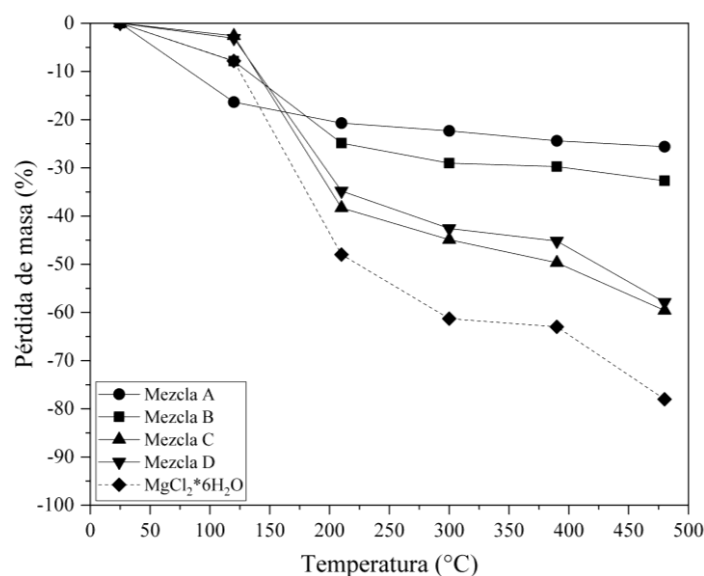


Figura 3. Curvas termogravimétricas de las mezclas y el cloruro de magnesio hexahidratado.

Los resultados indican que la reacción de los minerales portadores de plomo como galena y anglesita con cloruro de magnesio es muy efectiva a 480°C con un tiempo de estadía en el reactor de 2 horas y una proporción de 50-60% de mineral y 40-50% de reactivo, ambos en forma de polvo. La eficiencia del método disminuye para la plumbojarosita dado que, si bien, teóricamente precisa menor cantidad de reactivo, la necesidad de lograr un buen contacto entre las partículas conduce a utilizar mayor cantidad de cloruro de magnesio, 75% respecto al 20% teórico. Aún así, el proceso continúa siendo efectivo ya que logra obtenerse cotunita. Dichos resultados se reflejan en los ensayos realizados con la muestra del relave, la cual posee en su mayoría minerales de ganga como cuarzo y micas, seguido de plumbojarosita y menor cantidad de galena y anglesita.

CONCLUSIONES

La extracción de plomo a partir de galena, anglesita y plumbojarosita, por medio de la cloración con $MgCl_2$ a 480°C resulta ser una alternativa prometedora para la recuperación del metal que se halla en bajas concentraciones en los relaves mineros abandonados, cuyo material ya ha sido molido. El cloruro de plomo obtenido en este proceso puede recuperarse por distintas vías hidrometalúrgicas, las cuales se encuentran actualmente en estudio.

REFERENCIAS

1. H.Y. Sohn, M. Olivas-Martinez. "Lead and Zinc Production". Ed. Seshadri Seetharaman. Treatise on Process Metallurgy. Editorial Elsevier. 2014.
2. S. Grimes, J. Donaldson, G.C. Gomez. "Report on the Environmental Benefits of Recycling". Bureau of International Recycling (BIR). 2008.
3. C. Kanneman, M.C. Gallard, J. González, N.J. Marchevsky. "Caracterización preliminar de desechos de mina La Estancia, provincia de San Luis: Caracterización y procesamiento de minerales". 2019.
4. F.J. Díaz. "El litio en la Argentina: Visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP". Universidad Nacional de La Plata. 221-230. 2020.
5. J. Ge, Y. Xiao, J. Kuang, X. Lui. "Research process of chlorination roasting of heavy metals". Surfaces and Interfaces. 29, 101744. 2022.

SÍNTESIS DE NUEVOS GEOPOLÍMEROS MEDIANTE EL APROVECHAMIENTO DE SUBPRODUCTOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE Li DESDE α -ESPODUMENO Y DE LA INDUSTRIA VITIVINÍCOLA DE MENDOZA

SYNTHESIS OF NEW GEOPOLYMERS THROUGH THE USE OF BY-PRODUCTS OF THE Li EXTRACTION PROCESS FROM α -ESPODUMENE AND FROM THE WINE INDUSTRY OF MENDOZA

Tommasiello, E.^{1,2}, Rodriguez, M.¹, Esquivel, M.^{3,4}, Rosales, G.D.¹

¹Laboratório de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN.

²UTN, Facultad regional Mendoza, Coronel Rodríguez 273, Capital, Mendoza.

³Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Av. Bustillo km 9.5, CP 8400, Bariloche, Argentina.

⁴UNCo-Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

Contacto: gd_rosales@hotmail.com.

RESUMEN

El cemento Portland (CP) es un material usado en la fabricación de hormigones y morteros en obras civiles, entre otras aplicaciones, siendo éste uno de los materiales más utilizados a nivel mundial. El consumo mundial de CP alcanzó los 3500 Mt en el año 2018. Las principales desventajas que presenta la producción de CP son la gran demanda de energía en el proceso de fabricación del mismo y la liberación de gases contaminantes al ambiente. Se calcula que se liberan 900 kg de CO₂ por tonelada de CP producido. En las últimas décadas, se han buscado otras materias primas que puedan reemplazar al CP. Dentro de estos materiales encontramos a los geopolímeros (GP), compuestos inorgánicos formados por unidades tetraédricas de aluminio y silicio condensadas, a temperatura ambiente. Los GP tienen las ventajas de consumir poca energía y generar bajas emisiones de CO₂ durante su producción, poseen una gran resistencia química y térmica y, buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas extremas. En la síntesis de GP se han utilizado diversos materiales, entre ellos, encontramos a los GP basados en aluminosilicatos naturales. Estos han atraído recientemente la atención de muchos investigadores debido al mejoramiento en sus propiedades, tales como el rápido desarrollo de la resistencia a la compresión, menor conductividad térmica y mayor resistencia a la corrosión ácida, en comparación con el CP.

En este trabajo se plantea la síntesis de un nuevo GP aprovechando como materia prima las cenizas obtenidas de la combustión del orujo generados por la industria vitivinícola de Mendoza. y el aluminosilicato leucita (KAlSi₂O₆), el cual es obtenido como subproducto del proceso de extracción de Li desde el mineral espodumeno (LiAlSi₂O₆), mediante calcinación con KF. Además, se estudió como agregado, a la síntesis de los GP, Este material fue proporcionado por la empresa Derivados Vínicos S.A.

Las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar la síntesis de los GP fueron espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR), difracción de rayos X (DRX).

Palabras clave: geopolímeros, NaF, albita, nefelina, litio

ABSTRACT

Portland cement (CP) is a material used to produce concrete and mortar in civil works, among other applications, being one of the most used materials worldwide. World CP consumption reached 3500 Mt in 2018. The main disadvantages of CP production are the high energy demand in its manufacturing process and the release of polluting gases into the environment. It is estimated that 900 kg of CO₂ are released per ton of CP produced. In recent decades, other raw materials that can replace CP have been sought. Within these materials we find geopolymers (GP), inorganic compounds formed by tetrahedral units of aluminum and silicon condensed at room temperature. GP have the advantages of consuming little energy and generating low CO₂ emissions during their production. They have great chemical and thermal resistance, and good mechanical properties, both at room temperature and at extreme temperatures. Various materials have been used for the synthesis of GP, among them we find GP based on natural aluminosilicates. These have recently attracted the attention of many researchers due to the improvement in their properties, such as rapid development of compressive strength, lower thermal conductivity, and better resistance to acid corrosion compared to CP.

This paper proposes the synthesis of a new GP using aluminosilicates, albite (NaAlSi₃O₈) and nepheline (NaAlSiO₄) as raw materials, which are obtained as by-products of the Li extraction process from the mineral spodumene (LiAlSi₂O₆) by calcination with NaF. In addition, ash obtained from the combustion of pomace generated by the Mendoza wine industry was studied as an aggregate to the GP synthesis. This material was provided by the company Derivados Vínicos S.A.

The characterization techniques used to evaluate the synthesis of the GPs were infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffractometry (XRD)).

Keywords: geopolymers, NaF, albite, nepheline, lithium

INTRUCCIÓN

El Cemento Portland (CP) es un material usado en la fabricación de todo tipo de hormigones, morteros en obras civiles, entre otras aplicaciones. Se obtiene de la molienda del clínker, producto que resulta del tratamiento térmico, a temperaturas próximas a los 1.500°C, de arcillas y calizas, las cuales poseen altos contenidos de CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, junto a otros óxidos en pequeñas cantidades.

El CP es uno de los materiales más utilizados a nivel mundial, tal es así que el consumo alcanzó los 3.500 millones de toneladas en el año 2018. China, lidera la demanda actual de este insumo con 2.280 millones de toneladas, alcanzando el 58% de la producción total. El consumo promedio de CP en Argentina es de 10 millones de toneladas/anales [1,2].

Las principales desventajas que presenta la fabricación de CP son la elevada demanda de energía del proceso productivo (principalmente, en la manufactura del clínker) y la liberación de gases contaminantes al ambiente (óxidos de nitrógeno, NO_x; óxidos de azufre, SO₂ y, principalmente, dióxido de carbono, CO₂. Se calcula que se liberan 900 kg de CO₂ por tonelada de cemento producido [3].

En las últimas décadas, se han buscado diversos materiales que puedan reemplazar al CP. Dentro de estos materiales encontramos a los geopolímeros (GP), que han mostrado un gran potencial para ser usados en numerosos campos, predominando el uso como sustitutos del CP.

Los GP tienen la ventaja de generar baja emisión de CO₂ en su producción, poseen gran resistencia química y térmica y buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas extremas [4,5,6,7].

Los GP se sintetizan mediante la reacción entre un material compuesto, fundamentalmente, por aluminio y silicio (aluminosilicatos) con una solución activadora fuertemente alcalina, consiguiendo la formación de una nueva estructura compuesta por cadenas poliméricas. Dichas cadenas surgen a raíz de la policondensación de los iones silicato y aluminato que forman unidades tetraédricas llamadas silatos [4 y 6].

Las propiedades del geopolímero sintetizado dependen significativamente de los parámetros de síntesis: tipo de solvente y activador, materiales de origen, proporciones de mezcla (relación sólido/líquido) y condiciones de curado [4,6,8,9]. En este sentido, la optimización de los parámetros de síntesis en relación con el material utilizado es uno de los pasos críticos.

En este trabajo se plantea la síntesis de un nuevo GP aprovechando como materia prima los aluminosilicatos, albita (NaAlSi₃O₈) y nefelina (NaAlSiO₄), los cuales son obtenidos como subproductos del proceso de extracción de Li desde el mineral espodumeno (LiAlSi₂O₆) mediante calcinación con NaF. Además, se estudiaron los agregados de cenizas a la síntesis de los GP, estas fueron obtenidas mediante la combustión del orujo descartado por la industria vitivinícola de Mendoza.

La utilización de estas cenizas, como aditivo en los GP, tiene un doble beneficio, ambiental, ya que se aprovechan residuos de la industria vitivinícola y, además, se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero y, económico, debido a que las cenizas tienen las ventajas de tener un bajo precio, fácil disponibilidad, excelente estructura esférica y son una buena fuente de Al y Si activos que mejoran las cadenas poliméricas [10].

EXPERIMENTAL

Equipamiento

Las muestras y los reactivos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo PANalytical Empyrean, Cu-K α operado a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas experimentales se ajustaron con el software X'pert High Score 2.1.2. Para los ensayos de compresión se adaptó una prensa manual con un manómetro que permitiera medir la resistencia a la compresión de los materiales fabricados.

Materiales

- **Reactivos sólidos:** los aluminosilicatos, albita (NaAlSi₃O₈) y nefelina (NaAlSiO₄), obtenidos como subproductos del proceso de extracción de Li desde el mineral α -espodumeno (MP). Las cenizas de biomasa agotada, proveniente de la cadena productiva de la industria vitivinícola proporcionado, por la industria Derivados Vínicos S.A. Además, se prepararon materiales a partir de caolines comerciales y cemento comercial.

- **Agente activador:** en la preparación del agente activador se utilizaron hidróxido de sodio (NaOH) y metasilicato de sodio (Na₂SiO₃). Para lo cual, la solución activadora se preparó agitando una solución de NaOH 8 M, a la cual se le agregó lentamente la masa de silicato de sodio hasta llegar a una solución 10 M. La mezcla obtenida se mantuvo en baño María, a 60°C con agitación, hasta obtener la disolución total del silicato. Finalmente, la solución activadora se dejó en estufa a 60°C por 24 horas para poder utilizarla luego en la síntesis de los geopolímeros.

Procedimiento

Los reactivos sólidos se hicieron reaccionar con la solución activadora, NaOH 8M + Na₂SiO₃ 10M, durante una hora con una relación sólido/líquido de 1,2 g/mL. Posteriormente, cada mezcla fue colocada en un molde cilíndrico para realizar el proceso de curado de la misma, el cual se llevó a cabo en dos etapas:

- **Curado etapa 1:** el GP dentro del molde cilíndrico se deja reaccionar 24 horas a 60°C con una humedad del 85%, luego de este periodo, el GP se desmolda.

- **Curado etapa 2:** El GP obtenido en la etapa anterior se deja reaccionar 28 días a temperatura ambiente en atmósfera de aire.

En la preparación de los GP se utilizaron distintas relaciones MP/Cenizas. Para ello, se evaluaron las siguientes proporciones: 70% MP – 30% ceniza (**GN1**), 50% MP - 50% ceniza (**GN2**), 30% MP - 70% ceniza (**GN3**). Con fines comparativos se preparó una probeta con cemento convencional (**Cemento**) y otra con una mezcla 70% metacaolin - 30% ceniza (**GN4**).

Posteriormente, todas las probetas fueron sometidas a los ensayos de compresión y caracterización transcurridos el tiempo de curado.

RESULTADOS

Ensayos de compresión

La Figura 1, muestra los resultados de los ensayos de compresión realizados en los distintos geopolímeros fabricados.

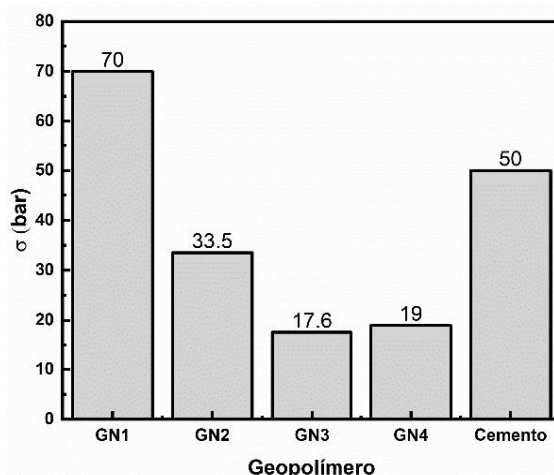


Figura 1. Resultados de los ensayos de compresión.

Los resultados presentados en la Figura 1 muestran que el GP preparado con la mezcla 70% MP y ceniza 30% presenta una resistencia a la compresión mayor que la obtenida con el cemento convencional, en las condiciones de ejecución del ensayo de compresión realizado. Además, se pudo observar que la resistencia fue mayor que la preparada con los reactivos utilizados de manera convencional informada en la bibliografía (metacaolin). Por otro lado, se puede apreciar que, al aumentar el contenido de ceniza en la preparación, la resistencia a la compresión disminuye marcadamente.

Caracterización por IR

En la Figura 2 se presentan los análisis realizados por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR) de las muestras GN1 y GN4 respectivamente con sus respectivos reactivos de partidas (MP y metacaolín).

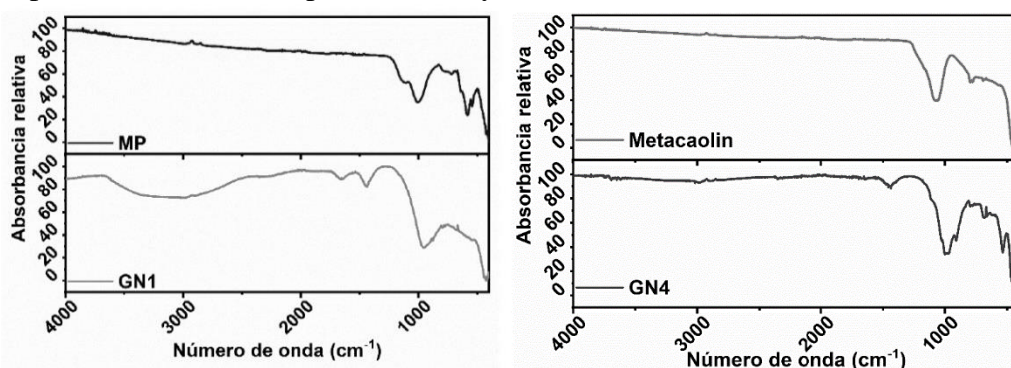


Figura 2. Espectro ATR-FTIR GP a) GN1 y MP; b) GN4 y metacaolín.

En los espectros presentados en la Figura 2, pueden observarse diferencias entre los espectros IR de los sólidos de partida (MP-Figura 2a y metacaolín-Figura 2b). En tanto que en los espectros de FTIR de los GP las bandas detectadas entre 3394 y 2300 cm^{-1} , aproximadamente, se relacionan con grupos hidroxilos, los cuales no se detectan en las muestras de partida y son característicos para la reacción de geopolimerización [4]. Estas bandas son más marcadas en el en el espectro del GP preparado con MP, esto indicaría que el GP se ha formado mejor trabajando con el sólido MP. La banda de 1437 cm^{-1} de ambos geopolímeros indicarían la presencia de carbonato de sodio (Na_2CO_3), generado por la interacción entre NaOH libre y el $\text{CO}_2(\text{g})$ ambiental. La región entre 774 y 575 cm^{-1} , revela varias bandas débiles atribuidas a la flexión del enlace Al-O-Si, que reemplazan a las bandas de 714 y 637 cm^{-1} de los aluminosilicatos de partida (debido a los poliedros AlO_x).

Caracterización por DRX

En la Figura 3 se presentan los análisis realizados por difracción de rayos X de la muestra GN1 con su reactivo de partida (MP).

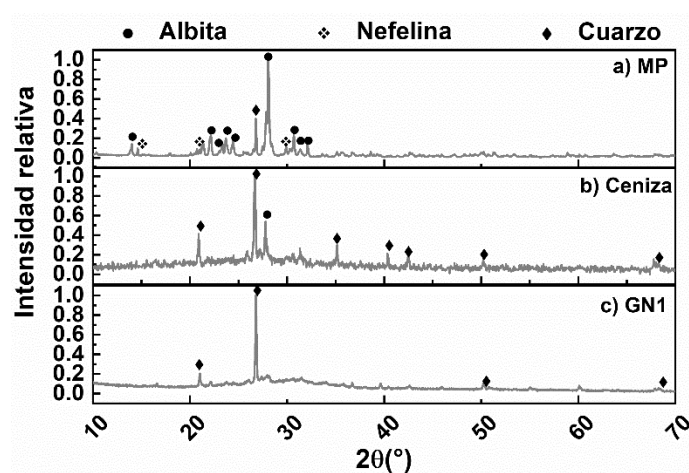


Figura 3. Difractogramas, a) MP, b) ceniza y c) GN1

La Figura 3, muestra que al realizarse la reacción de geopolimerización (GN1) se produce una marcada disminución en las intensidades de las líneas de difracción de los compuestos presentes en MP, donde prácticamente desaparecen los picos correspondientes a albita y nefelina, quedando cuarzo sin reaccionar. Además, se infiere que los picos correspondientes al cuarzo en la Figura 3 (a) y (b), provenientes de las cenizas y de MP no desaparecen. Por otro lado, se observa un aumento en la línea base entre los ángulos 17,5 a 35°, son característicos por la falta de orden o del tamaño de los dominios cristalinos de los GP. Esto indicaría que la reacción de geopolimerización se ha producido de manera efectiva con el material MP.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran la factibilidad de sintetizar geopolímeros mediante la utilización de MP como aluminosilicato precursor. De esta manera, se le da un valor agregado al proceso de extracción de litio desde el mineral espodumeno, aprovechando los subproductos generados en el mismo para la fabricación de geopolímeros. Además, se pudo comprobar que el agregado de cenizas como reemplazo de MP puede ser una alternativa viable para la utilización de residuos industriales.

Como perspectivas futuras se espera seguir avanzando en la investigación para probar diferentes agentes activadores y relaciones sólido/líquido con la finalidad de mejorar la resistencia a la compresión de los materiales formados.

REFERENCIAS

1. Asociación de productores de Cemento. “Panorama mundial de la industria del cemento”. 2019.
2. Farhan, K.Z., Johari, M.A.M., Demirboğa, R. “Impact of fiber reinforcements on properties of geopolymer composites: A review”. *J. Build. Eng.* 44, 102628. 2021.
3. Maddalena, R., Roberts, J.J., Hamilton, A. “Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements”. *J. Clean. Prod.* 186, 933-942. 2018.
4. Davidovits, J. “Geopolymers”. *J. Therm. Anal.* 37, 1633-1656. 1991.
5. Haddaji, Y., Majdoubi, H., Mansouri, S., Tamraoui, Y., Boulif, R., Oumam, M., Hannache, H. “Effect of sodium hexafluorosilicate addition on the properties of metakaolin based geopolymers cured at ambient temperature”. *Silicon* 13, 1441-1451. 2021.
6. Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J. “Introduction to Geopolymers, in: Geopolymers”. Elsevier, 1-11. 2009.
7. Zidi, Z., Ltifi, M., Zafar, I. “Characterization of nano-silica local metakaolin based-geopolymer: microstructure and mechanical properties”. *Open J. Civ. Eng.* 10, 143-161. 2020.
8. Cong, P., Cheng, Y. “Advances in geopolymer materials: A comprehensive review”. *J. Traffic Transp. Eng. (English Ed.* 8, 283-314). 2021.
9. Duxson, P. “Geopolymer precursor Design, in: Geopolymers”. Elsevier, 37–49. 2009.
10. Amran, M., Debbarma, S., Ozbakkaloglu, T. “Fly ash-based eco-friendly geopolymer concrete: A critical review of the long-term durability properties”. *Constr. Build. Mater.* 270, 121857. 2021.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UNCo, a la SIIP-UNCuyo y al CONICET por el aporte financiero a este trabajo de investigación. Agradecemos a la empresa Derivados Vínicos S.A por el aporte de las cenizas para la síntesis de los geopolímeros.

TRANSFORMACIÓN MECÁNICO QUÍMICA DE UNA ZEOLITA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA. I. CINÉTICA DE MOLIENDA

MECHANIC CHEMISTRY TRANSFORMATION OF A ZEOLITE BY HIGH ENERGY GRINDING I. GRINDING KINETICS

Correa, A.¹, Sánchez L, Fuertes, L.¹, Bruno, O.¹.

¹Segemar, General Paz 5445, San Martín, Provincia de Buenos Aires, (1650), Argentina.
Contacto agustin.f.correa@gmail.com

RESUMEN

El objetivo de esta serie de trabajos es conseguir y estudiar los cambios en las propiedades de una zeolita al producir un proceso mecánico químico por la acción de la molienda de alta energía (MAE). El estudio de la cinética de molienda que se desarrolla en esta parte es primordial para determinar el tiempo en donde se produce un cambio cualitativo en la distribución granulométrica y las consecuencias que esto provoca. La zeolita en estudio fue recibida en un tamaño medio aproximado de 35 μ m. Se obtuvo la granulometría de alimentación al proceso MAE para el estudio de cinética luego de someterla sucesivamente a un chancado de mandíbulas y a una trituración en un molino a disco;(Retsch DM200). Los ensayos de la cinética se realizaron en un planetario Retsch modelo PM400 en vía seca. Se realizaron dos estudios cinéticos; uno utilizando elementos de moledores de ágata a 200 v.p.m (Ensayos A) con tiempos de molienda desde 5 minutos a 2 horas; y el otro Ensayos B utilizando bolas de zirconia a 300 v.p.m. con tiempos de 5 minutos a 3 horas. En cada corrida se utilizaron 100 de gramos de zeolita. Las granulometrías fueron analizadas en un equipo *Sedigraph 5120III* Tanto la granulometría de alimentación como la de los productos obtenidos fueron modeladas con la distribución de tangente hiperbólica. La cinética de molienda fue descripta utilizando la variación del retenido acumulado $R(x)$ de tamaños con la aplicación del modelo Kelsall de destrucción total. Se postula la preponderancia del mecanismo de fractura en los primeros minutos, y el mecanismo de atrición a tiempos largos. Se concluyó que los cambios drásticos en el mecanismo de molienda para los Ensayos A ocurren entre 5 y 10 minutos y que a partir de los 60 minutos el proceso lento de erosión es el que predomina. En esta clase de ensayos se complementa esta descripción con el cálculo de los parámetros cinéticos de los mecanismos de erosión y los del momento inicial del proceso También se siguió la evolución de los diámetros característicos de las distribuciones granulométricas: medio, mediano y $d_{24\%}$. Para ambos tipos de ensayos se midió en los diagramas de análisis de RX la altura del pico principal de la zeolita en estudio. La variación se pudo notar sólo en los Ensayos B y se puede afirmar que se consiguió un alto grado de amorfización después de las 3 horas de molienda. No se pudo medir la granulometría del Test B por la dificultad en la dispersión acuosa en *Sedigraph* dado que el fenómeno de amorfización se comienza a producir desde los primeros momentos de la molienda. Se concluyó que estos procesos son sensibles al tiempo de molienda(energía) y a la potencia que se aplica

Los trabajos próximos determinarán si los efectos causados por esta molienda son significativos para las eventuales aplicaciones tecnológicas de sus propiedades.

Palabras Clave: zeolita, cinética de molienda de alta energía, molino planetario, amorfización

ABSTRACT

The objective of this series of works is to obtain and know the changes into the properties of a zeolite on producing mechanic-chemical processes caused by the high energy grinding (HEG). It is of paramount importance to study the grinding kinetics we developed in this part, to determine the critical time when a qualitative change is produced on the granulometric distribution and its consequences. The zeolite we worked on was received in a 35 cm-size. The feed to the HEG process was produced after a jaw crusher stage and a disk-mill grinding (Retsch DM200). The grinding kinetics tests were carried out in a Retsch planetary PM400 model, in dry way. Two kinds of kinetics studies were developed; one with agate balls at 200 r.p.m. till 2 hour- time (*Ensayos A*); the other one with zirconia balls at 300 r.p.m. till 3 hour- time (*Ensayos B*). 100 grams of zeolite were utilised in each run. Granulometries were analysed in a Sedigraph 5120 III equipment. The feed and products obtained each run were modelled with the hyperbolic tangent distribution. The grinding kinetics on A Test was described applying the Kelsall's complete destruction model. On postulate that the breaking mechanism rules the initial grinding moments and the attrition mechanism does it at large times. The drastic changes were observed at 5 and 10 minutes and, at 60 minutes the slow attrition mechanism begins to prevail. This description is completed with the erosion and initial kinetics parameters calculation. The evolution of the characteristic distribution parameters: medium, median and $d_{24\%}$ were described. DRX were performed on products to measure the principal height peak of zeolite to detect possible grade of amorphization. Slight variations were detected in A-tests, but we could claim that the 3-hours-test conditions in *Ensayos B* test have produced a very high grade of amorphization. It was not possible to obtain the *Ensayos B* granulometries. Perhaps, the amorphization avoids the particulate aqueous dispersion. We concluded that this kind of grinding processes are very sensitive to the grinding time (energy) and the supplied power. Next works could define if the grinding effects on the zeolite are significative ones in order to satisfy technologies demands.

Keywords: zeolite, high energy grinding kinetics, planetary mill, amorphisation.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha tomado impulso la molienda drástica de materiales o de materias primas con el objeto de producir un cambio cualitativo en ellas que les permitan intervenir en formulaciones. En este caso, una zeolita fue sometida a MAE para que se produzca un cambio cualitativo en sus propiedades estructurales sobre todo en lo relativo a la adsorción e intercambio de cationes y en la capacidad de sustituir cargas puzolánicas para la mejora del cemento [1]. Para estos propósitos la MAE es una alternativa a los métodos térmicos. La conveniencia del método de elección se basará no sólo en parámetros económicos, sino también en las ventajas prácticas de implementación, de disponibilidad de materias primas, de adecuado escalamiento de los ensayos, de la calidad del producto obtenido y de eventuales restricciones ambientales como la huella de CO₂.

El método que se propone toma conocimiento de la molienda, su cinética; los mecanismos de conminución que intervienen, cuál de ellos predomina en distintos momentos y los comportamientos asintóticos. En esta cinética es importante detectar los cambios en las propiedades fisicoquímicas de la muestra; en las señales de los análisis de RX; con este tipo de molienda se puede conseguir que el material en estudio se vuelva amorfo [2].

Para el estudio de la cinética se utilizó el modelo de Kelsall [3] que tuvo sus orígenes en la disciplina de flotación. Sus características son: una cinética de destrucción total, y todos los mecanismos presentes en el fenómeno acuden con su fracción y con una cinética de primer orden; como se muestra en las ecuaciones 1 y 2.

$$R(x, t) = \sum_{j=1}^n R(x, 0) * Q_j(x) \exp[-t * k_j(x)] \quad (1)$$

$$\sum_{j=1}^n Q_j = 1 \quad (2)$$

Donde x es el diámetro de partículas en μm , t el tiempo en minutos, $R(x, t)$ la función de distribución retenida, $k_j(x)$ constante cinética del mecanismo j , $Q_j(x)$ la fracción en masa sometida al mecanismo j en $R(x)$ y $R(x, 0)$ el valor inicial a tiempo cero de $R(x)$.

Los dos mecanismos que predominan son el de la fractura, y el de atrición. La fractura, mecanismo de mayor importancia en los procesos tradicionales de la Gran Minería; es un proceso rápido y caótico y donde se producen dos o más partículas en cada evento. Hay autores que describen este hecho con matrices de selección y rotura [4] y [5]. El mecanismo de atrición es más lento y se produce por acreción, la partícula va disminuyendo su tamaño en forma continua. Suelen presentarse otros dos mecanismos como *chipening*, eliminación de aristas y el de *indentation* punzado de una partícula sobre otra.

Utilizaremos la ecuación de Kelsall en forma asintótica. En los tiempos largos, postulamos que el mecanismo que predomina es el de atrición por lo tanto esto define un comportamiento asintótico [6] que estará gobernado por ese mecanismo, que queda expresado en el plano $\text{Ln}[R(x, t)]$ versus t es una relación lineal por la ecuación (3); donde el índice s se refiere a los parámetros correspondiente a la atrición

$$\text{Ln}[R(x, t)] = \text{Ln}[R(x, 0) * Q(x)] - k_s(x) * t \quad (3)$$

Esta ecuación nos permitirá en cada caso calcular tanto la constante cinética $k_s(x)$ como la fracción sometida a ese mecanismo $Q(x)$. El mismo razonamiento nos permitirá calcular la pendiente negativa en el instante inicial que denominaremos $ko(x)$; este parámetro corresponderá a la contribución de todos los mecanismos de conminución en el comienzo de la molienda donde suele predominar el de fractura.

EXPERIMENTAL

La muestra inicial de zeolita fue de aproximadamente 5 kg. Con una granulometría de tamaño de 35 μm , compuesta en forma mayoritaria por la serie Clinoptilolita-heulandita, cuarzo, feldespato, calcita y yeso; de composición química que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1. Composición química aproximada de la muestra en estudio.

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO.	Na ₂ O	K ₂ O	p.p.c
%	66	14	4,1	2,8	1,8	10

Fue procesada en una chancadora a mandíbulas y luego en una trituradora de disco; Retsch DM200. Para alimentar al proceso principal de molienda en un planetario Retsch modelo PM400. La granulometría del producto tanto el proveniente de la trituradora de mandíbula como el de la molienda a disco fueron analizados por la técnica de tamizado en seco por duplicado con tamices de la serie ASTM.

Se realizaron ensayos *batch* en escala laboratorio en vía seca con 100 g de muestra en el molino planetario Retsch modelo PM400. Consta de 4 recipientes cilíndricos (planetas) que están distribuidos en un círculo en forma regular, se alternan los de recubrimiento y bolas del mismo material. Son todos de 7 cm de altura, 0,5 Litros de volumen y de un radio interno de 4,9 cm (radio de rotación del cilindro) cuyos centros se encuentran a una

distancia radial del centro de giro del disco de 15,8 cm (radio de rotación orbital). Los recipientes giran en contrasentido del sentido orbital una vuelta sobre sí mismos cuando el disco completa una revolución., A las muestras obtenidas les fueron analizadas sus granulometrías con un equipo *Sedigraph* III-5120. En la Tabla 2 se observan las condiciones de los Ensayos A y B.

TABLA 2. Condiciones de ensayos en Planetario Retsch Modelo PM400

Ensayos A: ágata; densidad 2,6 kg/L. Rotación 200 v.p.m. Tiempos de ensayo:5,10,15,30, 60 y 120 minutos				Ensayos B zirconia; densidad 6,5 kg/L Rotación 300 v.p.m Tiempos de ensayo: 20, 60 y 180 minutos			
Diámetro	Número	Volumen	Masa	Diámetro	Número	Volumen	Masa
o	o	n		o	o	n	
cm	-	cm ³	gramos	cm	-	cm ³	gramos
2,8	6	68,9	180	2,4	5	36,2	235
1,84	18	58,7	153	1,53	18	33,8	219
0,89	20	7,4	19	0,66	52	7,8	51
Total	42	135	352		75	77,8	505

La alimentación y los productos obtenidos en los procesos MAE; Se modelaron las granulometrías de acuerdo la función de distribución tangente hiperbólica interna [7]; fórmula (4), donde n es un exponente de forma y p factor de escala en μm

$$R(x) = 1 - \tanh\left[\left(\frac{x}{p}\right)^n\right] \quad (4)$$

Se obtuvieron los datos estadísticos pertinentes a las distribuciones como diámetros medio, mediano, $d_{24,1\%}$. Con estos datos de las granulometrías se modeló con un criterio asintótico la cinética de la molienda sobre la ecuación de Kelsall; se obtuvieron para cada tamaño propuesto los parámetros cinéticos $Q(x)$, $ks(x)$ y $ko(x)$. A los productos resultantes se les determinó la altura del pico principal de zeolita (Heulandita 9,88) como medida del deterioro de su grado de cristalinidad.[1]

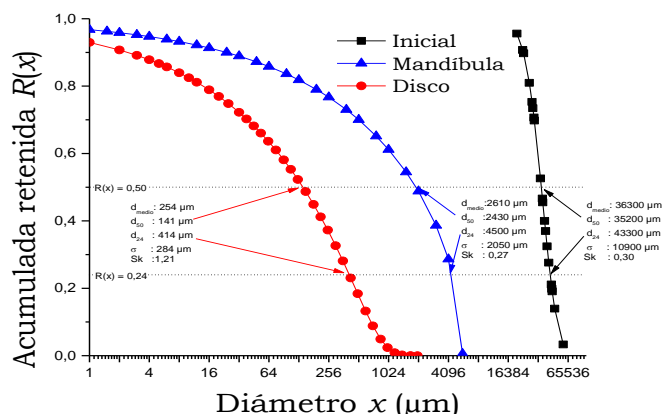


Figura 1. Granulometría de los productos en la etapa preparatoria

RESULTADOS

La evolución de la granulometría en las etapas preparatorias se muestra en la Figura 1, y en la Figura 2 la evolución de las granulometrías en el molino planetario. La Figura 3 es la representación de la cinética de Kelsall, en el plano $Ln [R(x,t)]$ versus tiempo de molienda. En la Figura 4 se muestra $Q(x)$; la fracción sometida a la atrición del diámetro x de las $R(x)$. La Figura 5 muestra las constantes cinéticas de atrición $k_s(x)$ de la ecuación de Kelsall y las constantes $k_o(x)$ calculada en los momentos iniciales. La Figura 6 es la evolución de diámetros característicos de las distribuciones de la granulometría [8]. La Figura 7 muestra la altura del pico principal de Heulandita en función del tiempo de molienda.

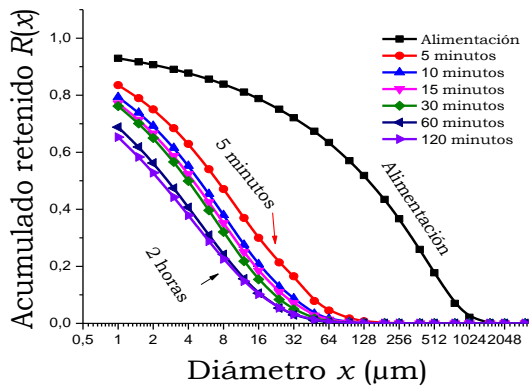


Figura 2. Evolución de la granulometría en la molienda (molino planetario). Ensayos A

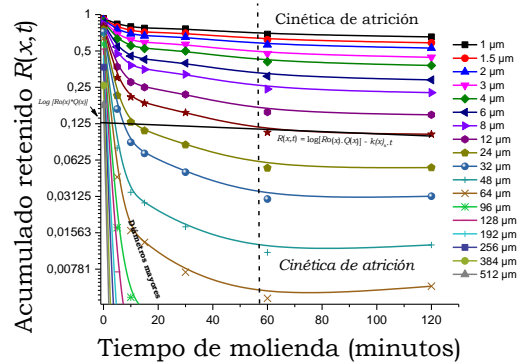


Figura 3. Cinética de $R(x, t)$. Ensayos A

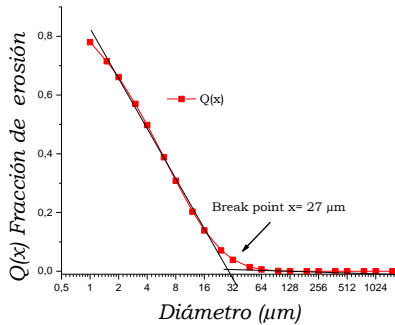


Figura 4. Fracción sometida a la erosión en cada $R(x)$. Ensayos A

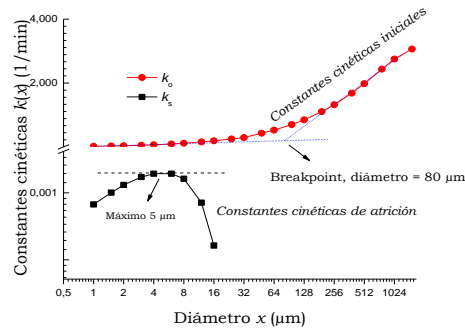


Figura 5. Constante cinética versus diámetro. Ensayos A

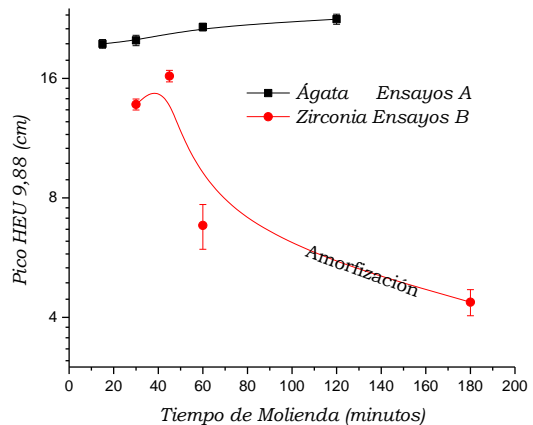
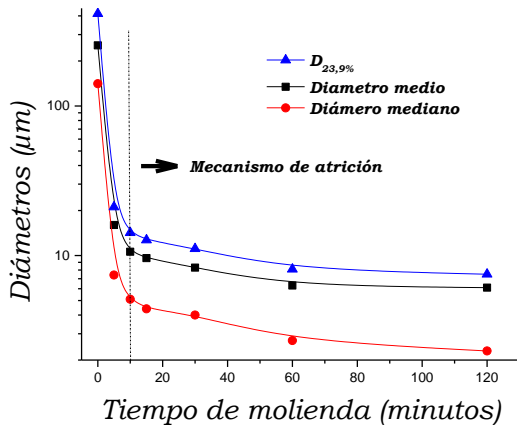


Figura 6. Diámetros característicos versus tiempo de molienda, Ensayos A

Figura 7. Pico EU9.88 versus tiempo de molienda

CONCLUSIONES

Se concluye que el modelo de cinética elegido es consistente con las experiencias realizadas. En el momento inicial se ve una cinética rápida posiblemente controlada por la fragmentación mientras que, en los tiempos más largos, después de 1 hora la atrición es la que actúa. Se puede fijar el tiempo de 1 hora donde el comportamiento asintótico de atrición queda definido [6]. Además, la forma que presenta en la Figura 5 la constante cinética de erosión versus el diámetro presenta un máximo que por razones de balance de población está anunciando un progresivo aumento en masa de las fracciones por debajo de los 5 μm . En la Figura 6 los diámetros característicos de las distribuciones en función del tiempo; se observa un similar comportamiento: Una caída drástica de los valores de estos diámetros para luego decaer lentamente en un comportamiento asintótico, En la Figura 7 se muestra con claridad las bondades del Test B, bolas de zirconia, con respecto a los Ensayos A; bolas de ágata. La causa de esto puede atribuirse, a la diferencia de densidad bola-partícula y la mayor energía y la potencia instantánea aplicada. Se ha logrado en experiencias escalables la amorfización de la muestra. Debido a este fenómeno no se pudo producir datos confiables de las granulometrías de los Ensayos B en medio acuoso ya que las partículas se aglomeran aún en tiempos cortos de molienda dado que ya empieza producirse una desorganización incipiente de la estructura cristalina. Se necesitará una mejor aproximación experimental a los Ensayos B.

Se deberá realizar una caracterización de estos productos para evaluar los cambios estructurales realizados por la MAG y en qué medida esas propiedades pueden tener un aprovechamiento tecnológico

REFERENCIAS

1. K. Kwame, D. Doddo, B. Agei, E. Nyanksona, D. Obadab, L. Damoha, E. Annana, A. Yayaa, B. Onwona, M. Bediako. "The physico-mechanical influence of dehydroxylized activated local kaolin: A supplementary cementitious material for construction applications". *Case Studies in Construction Materials*. 12 (June), 1-12. 2020.
2. V. Valtchev, S. Mintova, V. Dimov, A. Toneva "Tribochemical activation of seeds for rapid crystallization of zeolite Y". *Zeolites*. 15, 193-197, 1995
3. D. Kelsall "Application of probability assessment of flotation systems.". *Bull. Inst. Metal*, 650, 191-204, 1961.
4. D. Bertin, I. Cotabarren, J. Piña, V. Bucalá. "Population balance discretization for growth, attrition, aggregation, breakage and nucleation" *Computers & Chemical Engineering*. 84 (January), 132-150. 2016.
5. J. Herbst, D. Fuerstenau. "Scale-up procedure for continuous grinding mill design using population balance model". *International journal of mineral processing* 7, 1-31, 1980.
6. Bender, C. M., Orszag, S., & Orszag, S. A. (1999). *Advanced mathematical methods for scientists and engineers I: Asymptotic methods and perturbation theory* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
7. T. Bickel, B. Lakatos, C. Mihálikó, Z. Ulbert. "The hyperbolic tangent distribution family". *Powder Technology*. 97, 2, 100-108. 1998.
8. J. Park, Y. Jeong, J. H. Yang, M. Jung. "Grinding time for control of the size fraction of products in the attrition milling". 15(4), 375-380. 1988

TRANSFORMACIÓN MECÁNICO QUÍMICA DE UNA ZEOLITA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA. II. CARACTERIZACIÓN GRANULOMÉTRICA SUB-MICRÓN
MECHANOCHEMICAL TRANSFORMATION OF A ZEOLITE BY HIGH-ENERGY GRINDING. II. SUB-MICRON PARTICLE SIZE CHARACTERIZATION

Fuertes, Luciano I.¹, Sánchez, L.², Correa, A.², Bruno, O.²

¹CIDEMAT-INTEMIN, Servicio Geológico Minero Argentino, Gral. Paz 5445, Pque. Tecnológico Miguelete, CP 1650, Argentina.

²CIPROMIN-INTEMIN, Servicio Geológico Minero Argentino, Gral. Paz 5445, Pque. Tecnológico Miguelete, CP 1650, Argentina.

fuertes.luciano@gmail.com

RESUMEN

Esta segunda parte tuvo por objetivo determinar la distribución de tamaño de partícula por debajo de los 10 μ m y el tamaño mínimo de acumulación al cual converge el sistema, en caso de existir. Se realizaron análisis de dispersión dinámica de luz a suspensiones de los materiales obtenidos a 15, 30, 60 y 120 minutos de molienda descritos en la primera parte de este trabajo, con un equipo de dispersión láser (Nanoplus HD III, Micromeritics®), empleando agua como sustrato y poliacrilato de sodio como dispersante. Debido a la presencia de tamaños de partícula superiores a los 10 μ m en las muestras, las suspensiones adecuadamente dispersadas se dejaron reposar 20 minutos, para luego evaluar el sobrenadante, tomando como referencia los parámetros ofrecidos por la norma ASTM E2490-09 (2015) sobre la velocidad de decantación basados en la Ley de Stokes, según la densidad del material. Las mediciones se realizaron en el contexto de la teoría de dispersión de Rayleigh-Gans-Debye. El parámetro de análisis fue el de cantidad de fotones por unidad de tiempo (*Time-Domain*). La función autocorrelación $G_{(t)}$ obtenida, en escala logarítmica, fue ajustada por el algoritmo CONTIN, definiéndose así el índice de polidispersión (PI), y consecuentemente la media ponderada y el desvío standard. Se pudo verificar que existe un punto de acumulación en el intervalo 113-117nm, con un PI decreciente conforme aumenta el tiempo de molienda. En la tercera parte de éste trabajo se analizará si los cambios en la distribución de tamaño de partícula menor a 10 μ m y el aumento –o disminución– de la superficie específica se correlacionan con la capacidad de intercambio de la zeolita.

Palabras Clave: zeolita, DLS, planetario, polidispersión

ABSTRACT

This second part had for aim the determination of the PSD (Particle Size Distribution) under 10 μ m, and the minimum size of accumulation to which the system converges, provided it

exists. Several DLS (Dynamic Light Scattering) analysis of the materials obtained from the grinding procedures at 15, 30, 60 and 120 minutes, as described in the first part of this work, employing a DLS analysis equipment (NanoPlus HD III, Micromeritics®), using water as the suspension-medium and sodium polyacrylate as dispersant. Due to the presence of particles above 10 μ m, the effectively dispersed suspensions were left 20 minutes to rest, after which the top remaining suspension was extracted as a sample; this procedure was carried out based on the references provided by the ASTM E2490-09 (2015) standard about the process of sedimentation of water-based suspensions according to Stokes' Law and the material's density. The measurements were carried out within the parameters of Raleigh-Gans-Debye's Theory. The measured signal was photon count per time unit (Time-Domain). The logarithmic-scaled auto-correlation function $G_{(t)}$ was adjusted using the CONTIN algorithm, hence obtaining the polydispersion index (PI) and consequently the mean size and the standard deviation. It was noted that there was an accumulation interval between 113-117nm, related to a decreasing PI as function of the increasing grinding time. The third part of this work will examine whether the changes in the PSD under 10 μ m and the increment –or decrease– of the specific surface are correlated to an improvement in the zeolite's exchange capacity.

Keywords: zeolite, DLS, planetary-mill, polydispersity

INTRODUCCIÓN

Debido a la metodología de molienda empleada y a los resultados arrojados por sedigrafía—ambos descriptos en la PARTE I del trabajo—, que contemplaban hasta ~35% de la distribución de tamaño de partícula por debajo de 1 μ m y considerando que los fenómenos a evaluar pueden depender enormemente de la variación en la microestructura del material y la superficie específica del mismo [2], se optó por la evaluación de la distribución de tamaño sub-micrón mediante dispersión dinámica de luz. En la actualidad, la técnica es ampliamente utilizada para la medición de tamaños de partículas próximos a los 100nm y por debajo, que se encuentran en condiciones de movimiento browniano [1] [2], es decir, que las partículas efectúan movimientos de roto-traslación de forma estocástica, condicionadas por criterios energéticos para los cuales la masa no tiene injerencia, y debido a esto último, no se produce sedimentación. En las susodichas condiciones, que se dan en suspensiones de elevada dilución y dispersión, posibilitando que las partículas del material no interactúen entre sí [2], sumado a lo anterior, los materiales que suelen medirse mediante esta técnica suelen ser de alta pureza y obtenidos en condiciones sumamente controladas, como ser el caso de componentes activos para la industria farmacéutica, cuyo proceso de obtención condiciona a priori las propiedades de agregación del material antes de la etapa de procesamiento [3]. En definitiva, suelen tratarse de sustancias de elevada pureza, con una distribución cerrada de tamaño de partícula preprocesamiento.

El método, que contempla al sistema en condiciones de movimiento browniano, la difusión en el medio esta signada por la temperatura y viscosidad del medio, y por el tamaño de las partículas allí suspendidas. Asumiendo la esfericidad de estas, aquellas con un mayor radio debieran desplazarse en el medio más lentamente que aquellas de radio

más pequeño, dando lugar a distintos coeficientes de difusión. Esto se ve representado por la ecuación de Stokes-Einstein(1), modelo en el cual se apoya el método.

$$D = \frac{\sigma * T}{3\pi * \mu * D_h} \quad (1)$$

Donde σ es la constante de Boltzmann, T la temperatura del medio, μ la viscosidad del medio (corregida por la temperatura) y D_h es el diámetro hidrodinámico de la partícula. Por lo tanto, estudiando el coeficiente de difusión de las partículas en el medio, se puede estimar su tamaño. La técnica evalúa la velocidad de difusión mediante la relación de intensidad luz dispersada (cantidad de fotones) por unidad de tiempo, de esto se desprende que haya dos maneras de medir la velocidad de difusión: cantidad de fotones por unidad de tiempo (*Time-Domain*), o fotón por intervalo de tiempo (*Time-Interval*). Esta relación fluctúa en el tiempo, produciendo variaciones que son función, como se mencionó, del tamaño de las partículas: partículas más grandes producen fluctuaciones de mayor período, ya que dispersan mayor cantidad de luz, mientras que las más pequeñas dispersan menor cantidad de luz, en períodos mucho menores. Luego se analiza el grado de correlación de estas fluctuaciones, definiendo la función autocorrelación [2] (2).

$$G(\tau) = \frac{\langle I(t) * I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2)$$

Siendo $G(\tau)$ la función autocorrelación normalizada, $I(t)$ la intensidad de la señal a un tiempo determinado, $I(t+\tau)$ la intensidad de la señal inmediatamente posterior, en valores medios. Se define una nueva función, $\log G(\tau)$ [1], la cual decae exponencialmente y puede ser ajustada a una forma polinómica de segundo orden empleando un algoritmo de cálculo adecuado, como CONTIN, método de los mínimos cuadrados, o por un esquema iterativo como el Marquat. A partir de los coeficientes de éste polinomio se define el índice de polidispersión (PI) (3), que es representativo de la distribución de tamaño de partícula de la suspensión. Con $PI \leq 0,2$ el sistema se considera monodisperso u homogéneo, con $0,4 < PI < 0,7$ el sistema se considera polidisperso o heterogéneo; para $PI > 0,7$ se considera que la distribución de tamaños es muy amplia, por lo que la técnica puede no ser adecuada para la medición [1].

$$\log G(\tau) = a + bx + cx^2 \quad ; \quad PI = \frac{2c}{b^2} \quad (3)$$

Sopesando lo anterior, el objetivo de esta PARTE II consistió en analizar la naturaleza de la distribución de tamaño sub-micrón producida por la molienda de alta energía, adecuando los parámetros de la técnica mencionada y ajustando los criterios preparación de muestra al material obtenido, de forma que permitiesen obtener mediciones confiables, para en una etapa subsiguiente analizar si existe una correlación entre la disminución del tamaño de partícula y su distribución, con el incremento en la capacidad de intercambio iónico para posibles aplicaciones tecnológicas, la PARTE III del presente trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

De la PARTE I del presente trabajo, se determinan que la fracción de partículas de diámetros superiores a 1 y 10 μ m en las muestras a analizar (Tabla 1). Debido al intervalo de medición del equipo, 0,6nm-10 μ m, se realizó una preparación de muestra tal que permitiera reducir la presencia de partículas superiores a los 10 μ m en la suspensión.

	15min	30min	60min	120min
% >10 μm	70,15	73,55	80,72	81,97
% > 1 μm	23,20	23,74	31,20	34,76

Tabla 1. Fracciones obtenidas de la molienda

Para ello se elaboraron suspensiones de 0,01-0,03% m/m (sólido/agua), con el agregado 0,01% m/m de poliacrilato de sodio (Dimerys), agitadas de forma constante durante 10 minutos. Al cabo de la agitación, se las dejó reposar durante 20 minutos y se extrajo muestra mediante jeringa del sobrenadante inmediatamente superior, hasta remoción del primer centímetro de altura del recipiente, previamente medido para tal fin. Esto tuvo su asidero en los lineamientos descriptos por la norma ASTM E2490-09 (2015), que estima la velocidad de decantación de partículas en suspensiones acuosas, en función de la densidad del material en cuestión [1]; la densidad *bulk* de la zeolita estudiada fue de 2,22kg/L, por lo que se asoció al valor referencial más próximo, 2,50kg/L, que estima una velocidad de decantación en medio acuoso y a temperatura ambiente de 1cm cada 18,4 minutos, para tamaños de partícula >10 μm . Esta suposición fue corroborada posteriormente en los análisis.

Respecto del análisis por dispersión de luz propiamente dicho, se empleó el método de correlación *Time Domain* (TD), debido a la presencia de tamaños comparativamente “grandes” en la suspensión, los cuales son capaces de dispersar mayor cantidad de luz, por lo que el conteo de fotones por unidad de tiempo podría proporcionar mayor nitidez en la medición. Para ajustar la función autocorrelación y llevarla a una estructura polinómica de segundo grado, se empleó el método CONTIN, un algoritmo de cálculo libre, adecuado para la mayoría de las suspensiones [1].

De las muestras sobrenadantes extraídas se tomaron alícuotas de 2ml las cuales se analizaron una sola vez, según los parámetros de medición y cálculo descriptos anteriormente, hasta obtener cinco mediciones. Se procesaron los datos y manteniendo los lineamientos de la norma ASTM mencionada, se registraron los valores de PI y diámetro medios. Se analizó la intensidad acumulada en función del diámetro de partícula y se evaluó la veracidad de la hipótesis de la sedimentación planteada inicialmente [4]. Se registraron además los coeficientes de difusión estimados, con su desvío estándar, y la evolución de la función autocorrelación en función del tiempo.

RESULTADOS Y OBSERVACIONES

Los valores de PI y diámetro medio (Tabla. 2) son coherentes en tanto parecieran indicar la disminución del tamaño de partícula medio y la amplitud de la distribución de tamaños, volviéndose esta más estrecha conforme se incrementa el tiempo de molienda.

	PI	σ	D medio (nm)	σ
15 min	0,486	0,056	1092,0	120,3
30 min	0,444	0,038	940,9	85,5
60 min	0,381	0,065	762,6	89,9
120 min	0,391	0,068	809,5	184,3

Tabla 3. Valores medios de polidispersión y diámetro (nm), con desvío estándar.

Se pudo constatar que el criterio de sedimentación tomado como referencia fue en gran medida adecuado, debido a que en sólo una de las mediciones realizadas, se produjo señal

de intensidad correspondiente a tamaños de partícula superiores a los $10\mu\text{m}$ superior al 7%, siendo en el resto de ellas inferior al 5% (Figura. 1a y 1b). En las suspensiones de 15, 30 y 60min se observa un intervalo de diámetros de $\sim 1,5-8\mu\text{m}$ aproximadamente, en el cual no se registra señal; esto podría indicar la presencia de un vacío granulométrico. Lo mismo no ocurrió con la de 120min en la cual se observa señal constante.

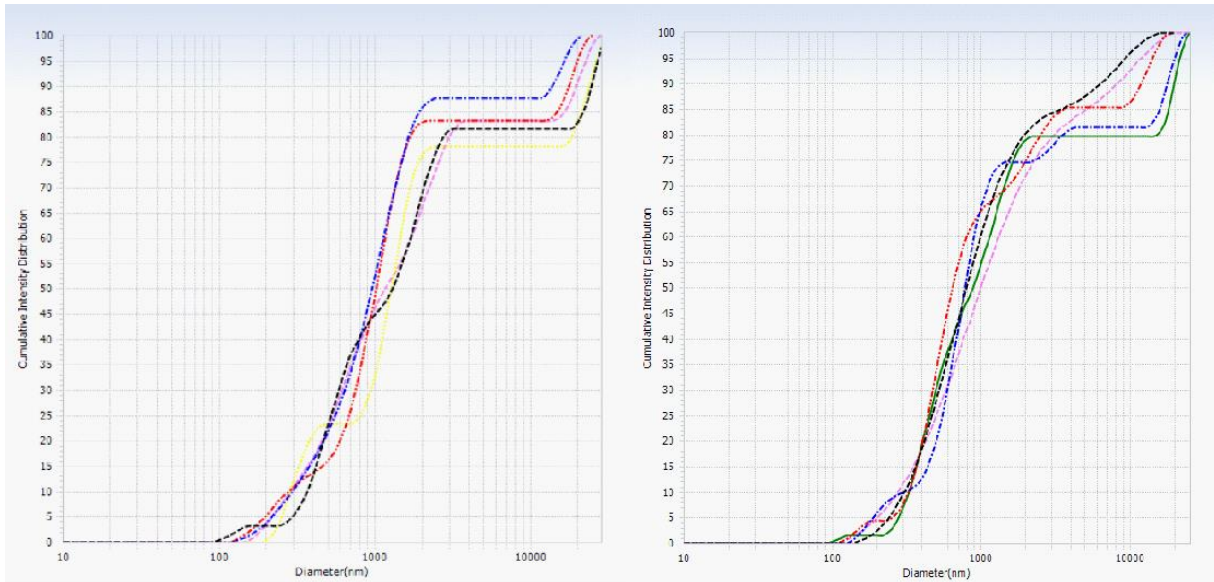


Figura 6a. Intensidad acumulada v. diámetro (nm) para 15 y 30min.

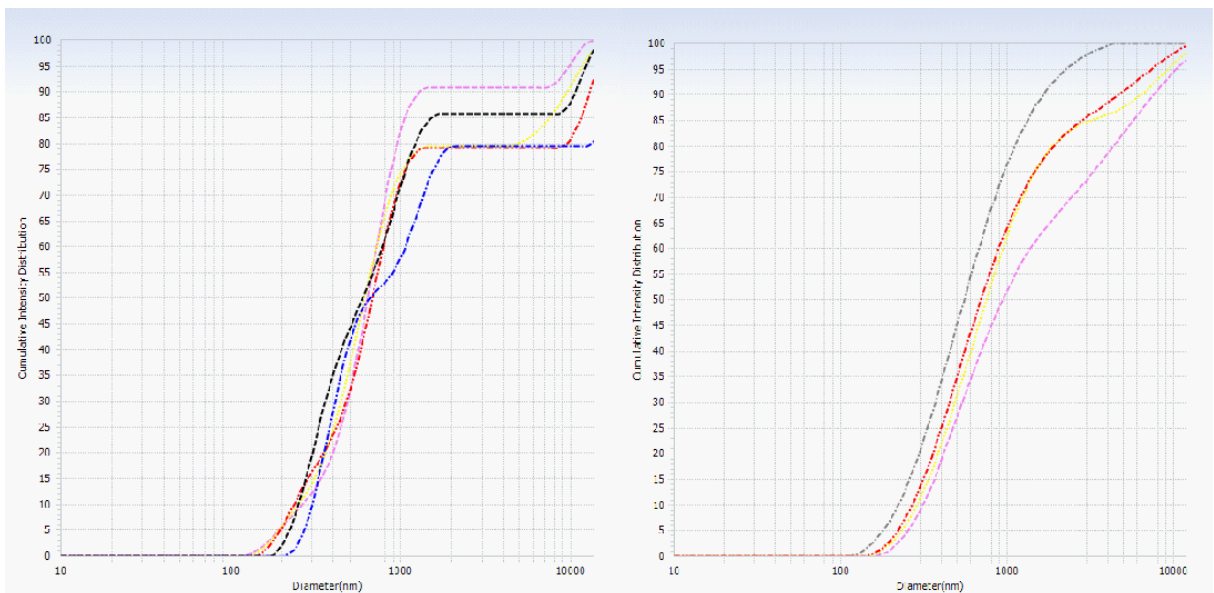


Figura 1b. Intensidad acumulada v diámetro (nm) 60 y 120min.

Se pudo apreciar que, independientemente del incremento en los tiempos de molienda, existe un tamaño mínimo de acumulación en $\sim 120\text{nm}$, común a las suspensiones

realizadas. Esto podría indicar que el tamaño límite que la metodología de molienda utilizada en la PARTE I puede producir, para esta zeolita, estaría próxima o dentro de ese intervalo. La función autocorrelación presentó dos momentos bien definidos (Figura. 2a y 2b), aunque se notó un mayor grado de heterogeneidad en aquel momento asociado a los tamaños más pequeños, que aquel asociado a los tamaños más comparativamente grandes, los cuales convergen homogéneamente.

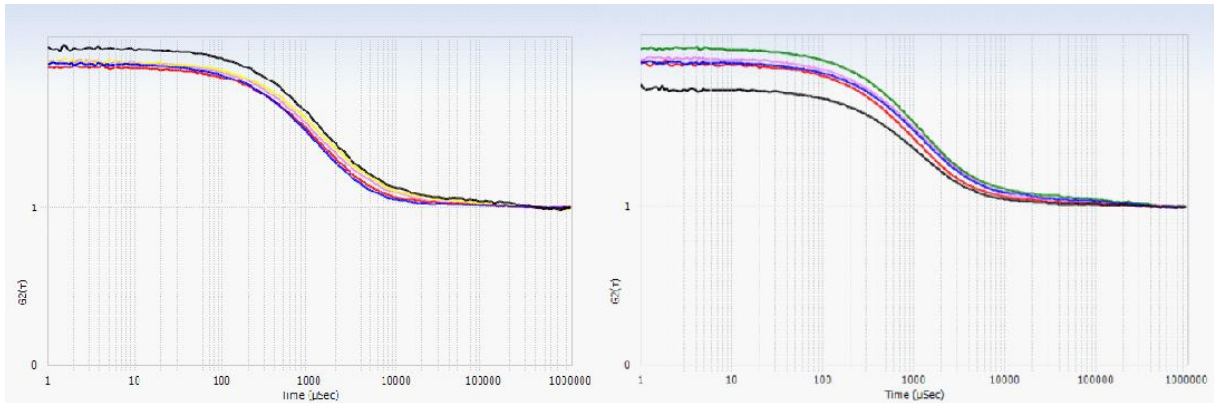


Figura 7a. Función autocorrelación v. τ (μseg) para 15 y 30min.

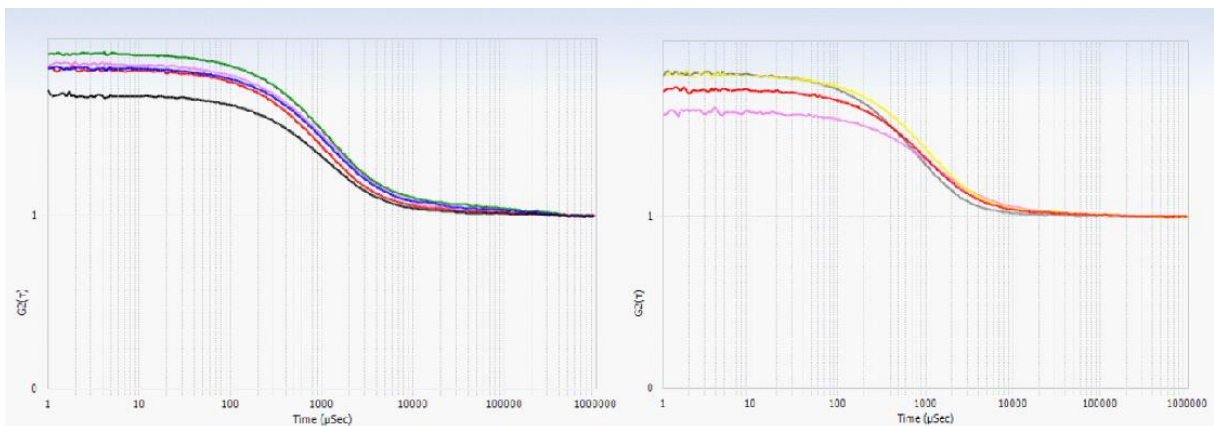


Figura 2b. Función autocorrelación v. τ (μseg) para 60 y 120min.

CONCLUSIONES

El incremento en los tiempos de molienda empleados produjo mayores fracciones menores a 10 y 1μ , sin embargo, la reducción en tamaño posee un límite cercano y superior a los 100nm ($\sim 120\text{nm}$). A mayor tiempo de molienda se aprecia tanto una disminución en el índice de polidispersión como también se observa la disminución del diámetro medio de partícula, lo cual es congruente con la existencia de un punto de acumulación en el sistema. Se podría establecer un incremento en la superficie libre debido a la disminución en el diámetro medio de las partículas del sistema.

REFERENCIAS

1. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard E2490-09: "Particle Size Distribution Determination by Dynamic Light Scattering Below 100nm", 2015.

2. B. J. Berne & R. Pecora. "Dynamic Light Scattering, with Applications to Chemistry, Biology and Physics". Editorial John Wiley&Sons, 1976.
3. N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S. R. Youngren-Ortiz, M. B. Chougule & R. K. Tekade. "Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development". Elsevier, 2019.
4. U. Nobbmann & A. Morfesis. "Light Scattering and Nanoparticles". Materials Today 12(5), p52-54, 2009.

TRANSFORMACIÓN MECÁNICO QUÍMICA DE UNA ZEOLITA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA. III. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PRODUCTOS PULVERIZADOS

MECHANICAL CHEMICAL TRANSFORMATION OF A ZEOLITE BY HIGH ENERGY GRINDING. III. PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF GROUND PRODUCTS

Sánchez, L. M., Vigna, B., Soriano, M. V., Moriconi, M.

Intemin Segemar, Av. General Paz 5445, San Martín Provincia de Buenos Aires (1650).
'Laura Sanchez' laura.sanchez@segemar.gov.ar

RESUMEN

El objetivo de esta serie de trabajos es conseguir y estudiar los cambios en las propiedades de una toba zeolítica de la Pcia. de San Juan Argentina al producir un proceso mecánico químico por la acción de la molienda de alta energía (MAE).

Específicamente en la Parte III mostramos los cambios estructurales y de las características físico químicas que sufre un mineral de zeolita al ser sometido a un proceso de molienda a diferentes tiempos y en los que se obtuvieron productos con diferentes granulometrías (Parte I) [1]. Estos productos pulverizados fueron estudiados según difracción de Rayos X, determinaciones de capacidad de intercambio catiónico (CEC) y determinación de la superficie específica mediante el método BET.

Para la caracterización se realizaron estos estudios en los materiales obtenidos a 15, 30, 60 y 120 minutos de molienda.

Palabras Clave: zeolita, difracción de rayos X, capacidad de intercambio catiónico, superficie específica.

ABSTRACT

The objective of this series of works is to obtain and study the changes in the properties of a zeolite through a mechanical - chemical process using high - energy milling (MAE). Specifically, in Part III, we present the structural and physicochemical characteristics changes experienced by a zeolite mineral (described in Part I)[1] when subjected to milling for different durations, resulting in products with varying particle sizes. These pulverize products were studied using X-ray diffraction, cation exchange capacity determination (CEC), and specific area determination using the BET method.

For characterization purposes, these studies were conducted on the materials obtained after 15, 30, 60 and 120 minutes of milling.

Keywords: zeolite, X-ray diffraction, cation exchange capacity, specific area.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con cationes intercambiables y una estructura cristalina particular con un sistema de canales abiertos. Debido a la sustitución de silicio con carga tetravalente por aluminio con carga trivalente ocurre un desbalanceo de cargas en su estructura que es compensado por cationes monovalentes y divalentes de elementos

alcalinos y alcalinos-térreos que están débilmente unidos a la estructura. Las zeolitas pueden ser tanto sintéticas como de origen mineral. Entre las minerales la Clinoptilolita es una de las más abundantes y extensamente usadas en varias aplicaciones que van desde la agricultura, el tratamiento de aguas, la alimentación animal y otros. La Clinoptilolita pertenece al tipo estructural HEU (Figura 1) y forma una serie continua de solución sólida con la Heulandita. Las tobas zeolíticas generalmente están constituidas por una mezcla heterogénea de minerales zeolíticos junto con otros como el cuarzo, feldespatos y filosilicatos (mica, minerales arcillosos) [2,3].

La diversidad de sus aplicaciones implica una gran variedad de producciones dadas principalmente por su espectro granulométrico. En la industria éste se considera la principal

característica de calidad, no así el contenido de las fases zeolíticas y otros minerales, que es sin embargo el que define en buena medida sus propiedades y su aplicabilidad.

En este trabajo, la zeolita fue sometida a MAE (ver Parte I), [1, 4] para que se produzca un cambio cualitativo en sus propiedades estructurales que fueron estudiados mediante diferentes técnicas de caracterización físico-química.

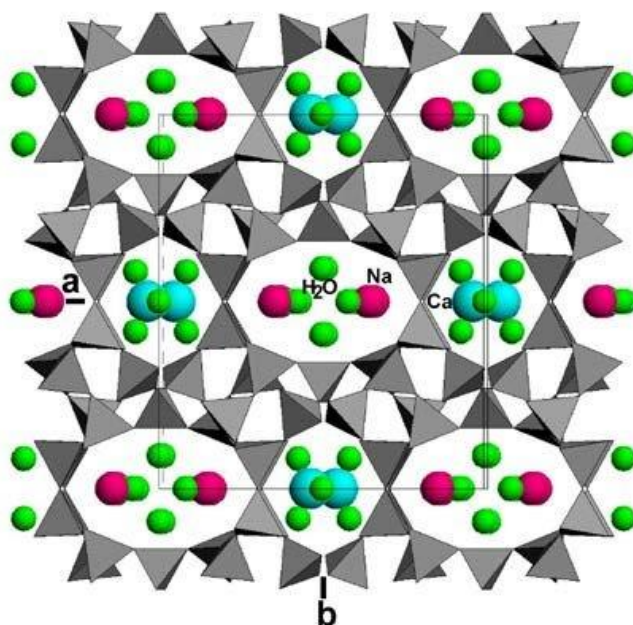


Figura 1 Estructura de la Clinoptilolita

EXPERIMENTAL

La muestra de estudio de este trabajo se corresponde con el mismo mineral ya descrito en la Parte I [1] de esta serie.

Las caracterizaciones presentadas en este trabajo corresponden a los productos molidos en el molino planetario Retsch modelo PM400, correspondientes a los tiempos de molienda de 15, 30, 60 y 120 minutos. En todos los casos el mineral de alimentación al molino planetario fue el producto emergente de la trituradora de disco Retsch DM200.

La granulometría tanto del mineral de alimentación como de los productos están detallados en la Parte I [1].

Para caracterizar mineralógicamente los productos molidos a distintos tiempos, evaluar posibles distorsiones en los parámetros cristalinicos y su cristalinidad, se realizaron mediciones de difracción de rayos X. Los difractogramas fueron tomados por un Difractómetro de rayos X de polvos con ánodo de Cu (X'Pert MPD, Philips®), con un rango en 2θ de 5° a 70° , un paso de $0,02^\circ$ y tiempo de colección de 1s por paso. Para el

análisis, los mismos fueron normalizados, la intensidad de los gráficos fue de 0 a 100. Para evaluar un cambio relativo en la cristalinidad se analizó el cambio de la intensidad integrada de los picos principales de dos fases, de una muestra a la otra. Esto se llevó a cabo con el programa WinPLOTR, integrando el pico entre 9° y $10,2^\circ$ en 2θ correspondiente al mineral zeolítico y el pico entre $26,4^\circ$ y $26,81^\circ$ del cuarzo, con el objetivo de comparar la susceptibilidad de cada fase a la amorfización por molienda [5]. La determinación de la capacidad de intercambio catiónico, CEC ⁽¹⁾ se realizó saturando las muestras con una solución de NaCl 2M, y luego barriendo el ion Na^+ retenido por la estructura con una solución $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1M; el contenido de sodio resultante en esta solución fue medido en un equipo ICP-OES Optima 3000, PerkinElmer® (por triplicado para cada muestra).

De la siguiente ecuación resulta la capacidad de intercambio catiónico.

$$(1) \text{ C.E.C. (meq/g)} = [\text{Na}^+] \text{ mg/l} (*) \times 0,01 / 23 \times \text{ peso seco (g)}$$

(*) determinados por absorción atómica.

La superficie específica se obtuvo a través de la medición de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K en un intervalo de presiones relativas entre 0,05 a 0,35, en un sorptómetro Gemini V, (Micromeritics®) con un pretratamiento de desgasado de 8 horas a 150°C . El modelo aplicado fue el de BET.

RESULTADOS

La muestra de 15 min de molienda se tomó como referencia para identificar y realizar una caracterización semicuantitativa de las fases presentes (Figura 2). Este análisis se realizó por duplicado por medio de los programas QualX (con una base de datos de acceso libre) y HighScore®. Los resultados de ambos programas son consistentes entre sí, tanto en identificación de fases presentes como en los valores arrojados para el análisis semicuantitativos. Los resultados se presentan en la Tabla 1:

Tabla 1. Datos mineralógicos semicuantitativos

Plagioclasas*	\approx 11-14%
Cuarzo	\approx 8-10%
Halita	\approx 2%
Zeolitas**	\approx 74-79%

* Serie Anortita-Albita

** Serie Heulandita-Clinoptilolita.

Los datos colectados para los materiales resultantes de los 4 tiempos de molienda se muestran en el Figura 3.

Tomando como pico principal de la serie HEU-CLI el $9,88^\circ$, es posible un análisis en mayor profundidad. En la Figura 4 se muestran superpuestos y observamos un leve desplazamiento hacia la derecha en la posición del pico citado, para los tiempos de molienda más altos. Esto podría indicar una ligera deformación de la estructura cristalina disminuyendo la distancia entre planos y por tanto el espacio libre para la movilidad de cationes y pequeñas moléculas. Realizar un análisis de Rietveld podría confirmar esta hipótesis, sin embargo, esto presenta la dificultad por la cantidad de fases y por la proporción variable que presentan, de una muestra a la otra.

La Figura 5 muestra la evolución de la intensidad integrada de los picos principales de las dos fases analizadas. Los cambios no son significativos. La cristalinidad relativa es casi constante para todos los tiempos de molienda, tanto para el mineral zeolítico como para el cuarzo.

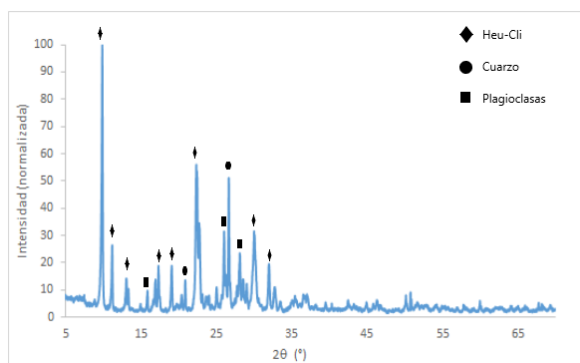


Figura 2 Difractograma 15 min.

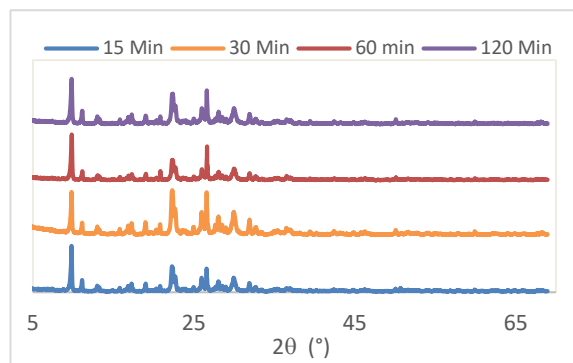


Figura 3 Difractogramas 4 muestras

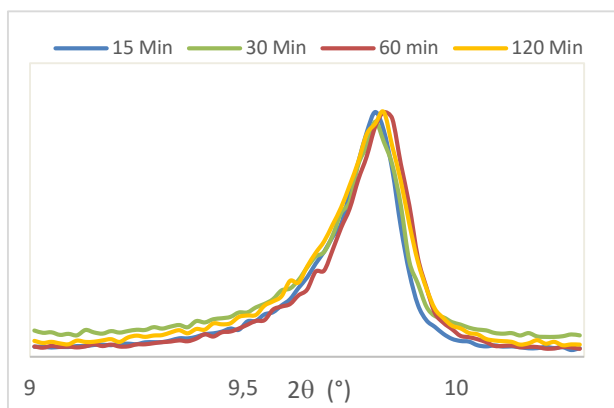


Figura 4. Pico principal de la zeolita

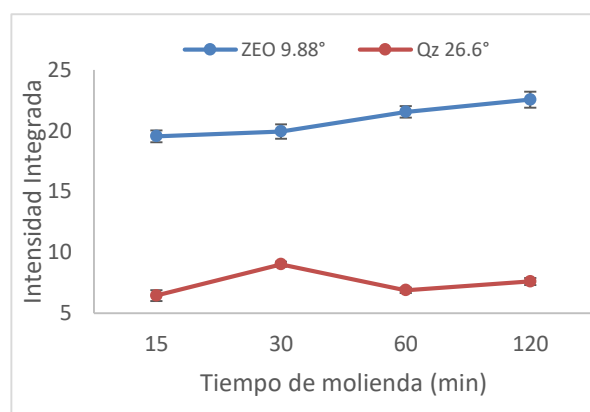


Figura 5. Intensidad integrada, zeolita y cuarzo

Los resultados de las determinaciones de la CEC se presentan en la Tabla 2 y en la Figura 6 se observa como fue modificándose el valor en función de los distintos tiempos de molienda.

Las isothermas resultantes de las mediciones para las 4 muestras se presentan en la Figura 7. De ellas se desprende que las superficies específicas, calculada por el modelo de BET son las siguientes (en orden creciente respecto del tiempo de molienda): 19 m²/g, 22 m²/g, 24 m²/g y 25 m²/g.

Tabla 2. CEC (media y error)

Tiempo de molienda	CEC (meq/g)	Error
15	1,22	0,18
30	0,98	0,08

60	0,8	0,06
120	0,73	0,09

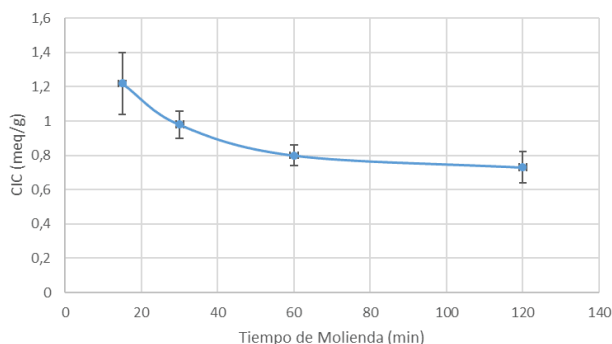
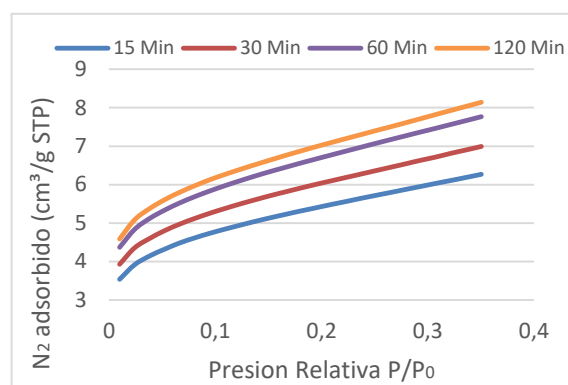


Figura 6 CEC

Figura 7. Isotermas de adsorción de N₂

CONCLUSIONES

Se caracterizaron y estudiaron los cambios producidos a diferentes tiempos de molienda de una zeolita natural. Los análisis de los difractogramas muestran que la toba zeolítica utilizada en este trabajo tiene una concentración de mineral zeolítico por encima de la media observada en otras investigaciones, que le confieren al material buenas propiedades para aplicaciones industriales.

La modificación de la estructura cristalina mediante los distintos tiempos de molienda es observable pero no significativa para el caso de los Ensayos A (ver Parte I) [1].

Los resultados de BET son consistentes con lo esperado para este tipo de proceso (MAE). El comportamiento es de una tendencia creciente con el tiempo de molienda haciéndose asintótico pasados los 60 min. Esto resulta coherente con los datos obtenidos en la Parte 1 [1].

La tendencia de los datos extraídos de los análisis de CEC no concuerda con lo encontrado en la bibliografía para experimentos en esta línea de trabajo. La falta de estandarización de métodos para determinar esta propiedad podría tener influencia en estos hallazgos. También, la anteriormente mencionada, modificación de la estructura cristalina podría en parte ser responsable y debe ampliarse con experimentos complementarios. Consideramos que esto es un resultado interesante que amerita estudios posteriores en profundidad.

BIBLIOGRAFIA

1. Parte I. Correa, A. et al. [Transformación mecánico química de una zeolita por molienda de alta energía. I. cinética de molienda]. 2023
2. Stocker, K. et al. [Characterization and Utilization of Natural Zeolites in Technical Applications]. Journal of Materials Science. 2018
3. Marantos, I. et al. [Zeolite formation and deposits]. Handbook of Natural Zeolites. 2012
4. Bohács, K. et al. [Control of natural zeolite properties by mechanical activation in stirred media mill]. Archives of Metallurgy and Materials. 2017
5. ASTM. [Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction]. 2021

SPONSORS



UNSa
Editorial Universitaria

ISBN 978-987-633-617-8

